Protonenmagnetische Resonanz-Untersuchungen an Metall-π-Komplexen

von

HEIMO KELLER

1962

Protonenmagnetische Resonanz-Untersuchungen an Metall-π-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Heimo Keller

aus

Stuttgart

1962

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1960 bis April 1962 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München im Arbeitskreis von Herrn Prof.Dr.E.O.Fischer unter Anleitung von Herrn Dr. H.P.Fritz angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. E.O.Fischer

möchte ich für die mir stets zuteil gewordene, außerordentliche Förderung und Unterstützung, sowie für das mir entgegengebrachte persönliche Wohlwollen recht herzlich danken.

Herrn Dr. H.P.Fritz, der mir mit wertvollen Anregungen und steter Hilfsbereitschaft zur Seite stand, möchte ich für diese Zeit der angenehmen Zusammenarbeit meinen aufrichtigen Dank sagen.

Dem Institutsvorstand,

Herrn Prof.Dr.-Ing.Dr.h.c. Egon Wiberg

bin ich für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln zu besonderem Dank verpflichtet.

Weiterhin danke ich Fräulein H.Hummel für ihre Mithilfe bei der Anfertigung vieler Spektren.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0108

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung 1
B. Theoretischer Teil 2
I. Grundlagen der Methode 2
II. Apparative Meßanordnung 6
III. Vollständige Analyse von PMR-Spektren 7
C. PMR-Untersuchungen an π-Komplexen 20
I. Spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen des Cyclooctatetraens 22
1. PMR-Spektren 22
2. IR-Spektren 26
3. UV-Spektren 30
4. Besprechung der einzelnen Verbindungen 31
a. Cyclooctatetraen 31
b. $K_2C_8H_8$ 32
c. $C_8H_8AgNO_3$ 34
d. $C_8H_8PdCl_2$ und $C_8H_8PtJ_2$ 36
e. $C_8H_8Fe(CO)_3$ 37
f. $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ 39
g. $C_8H_8CoC_5H_5$ 39
h. $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ 40
i. $[C_8H_8RhCl]_2$ 41
5. Zusammenfassung 41
6. Darstellung der Substanzen 43
II. Zur Struktur des Komplexes $Co_2C_{25}H_{24}$ 45
1. PMR-Spektren 45
a. (Indenyl-π-cyclopentadien)-Co-π-cyclopentadienyl 46
b. "$Co_2C_{25}H_{24}$ 48
2. IR- und UV-Spektren 51
III. PMR-Untersuchungen an $AgNO_3$-Cyclobutadien 52
IV. Vollständige Analyse der PMR-Spektren einiger Butadien- und Norbornadienkomplexe 56
1. Dimethylbutadien 58
a. Freier Kohlenwasserstoff 58
b. Dimethylbutadien-$Fe(CO)_3$ 61

Seite

c. Weitere Dimethylbutadien-Komplexe 62
2. Isopren 64
a. Freier Kohlenwasserstoff 64
b. Isopren-$Fe(CO)_3$ 66
3. Metallcarbonyl-Komplexe des Butadiens 70
4. Norbornadien 73
a. Freier Kohlenwasserstoff 73
b. π-C_7H_8-π-$C_5H_5Mn(CO)_2$ 75
c. Norbornadien-$Fe(CO)_3$ und Norbornadien-$Mo(CO)_4$ 85
5. Die Aussagen der PMR-Parameter in der Chemie der π-Komplexe 87
6. Darstellung der Substanzen 90
D. Zusammenfassung 91
E. Literaturverzeichnis 94

A. Einleitung.

Nach der Darstellung der ersten Komplexe von Übergangsmetallen mit ungesättigten organischen Verbindungen[1], wurden nur die damals üblichen chemischen Methoden der Strukturbestimmung zu ihrer Deutung angewandt. Die bindungstheoretischen Auffassungen jener Zeit ermöglichten, wie wir heute wissen, keine Lösung des Problems. Erst in den Jahren nach 1951 wurden neuartige Bindungstypen für die sich seither immer weiter ausdehnenden Verbindungsklassen aufgefunden. Die Hauptrolle dabei spielte die Darstellung und Deutung des Di-cyclopentadienyl-eisens, $Fe(C_5H_5)_2$.[2)3)] Da jedoch die Frage nach der Struktur all dieser Komplexe nicht nur den theoretischen Chemiker interessiert, sondern jeder Aufschluß über strukturelle Einzelheiten Anregungen für neue synthetische Möglichkeiten geben kann, wurden seither in zunehmendem Maße physikalische Meßmethoden zur Untersuchung der vielfältigen Strukturprobleme dieser Verbindungsklasse eingesetzt. Wenn auch mit ihrer Hilfe ein Einblick in den Aufbau solcher Moleküle gewonnen wurde, reichen in einigen Fällen die bisher üblichen Methoden nicht aus, allein eindeutige Entscheidungen zu treffen.

Keine der bis dahin gebräuchlichen physikalischen Methoden war z.B. in der Lage, die Struktur der kürzlich erstmals dargestellten π-allyl-Komplexe zu erkennen.[4)] Eine sehr wohl mögliche Entscheidung mittels Röntgenstrukturanalyse scheitert meist am hohen Aufwand an Zeit, und somit an der Beschränkung der Zahl der möglichen Untersuchungen.

Die im letzten Jahrzehnt vervollkommnete Kernresonanzspektroskopie hat sich nun als geeignet erwiesen, bei vielen strukturellen Problemen rasch eindeutige Entscheidungen zu treffen. Vor allem ist dann Hilfe zu erwarten, wenn es sich darum handelt, Zahl und Stellung von Wasserstoffatomen in einem diamagnetischen Molekül festzustellen. Mit Hilfe solcher Messungen sind Aussagen über die Elektronen-Verteilung im Molekül möglich. Besonders auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen sind die Kernresonanzspektren oft verhältnismäßig einfach, sodaß mit wenig Aufwand wesentliche Aussagen, in den meisten Fällen sogar vollständige Analysen der Konfiguration möglich werden.

In der vorliegenden Arbeit soll nach einer kurzen Diskussion der Grundlagen der Methode, die Analyse eines Spektrums erläutert werden. Daran soll für einige typische Beispiele aus dem Bereich der metallorganischen Verbindungen, deren Darstellung zum Teil erstmalig gelang, an Hand der Strukturaufklärung die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt werden. Zum Vergleich und zur Unterstützung der Strukturbestimmung seien für diese Verbindungen auch die IR- und UV- Spektren diskutiert.

Welche Veränderungen durch die Komplexbindung an einem organischen Molekül vorgenommen werden, läßt sich besonders übersichtlich an den Metallcarbonyl-Verbindungen des Butadiens und Norbornadiens zeigen, wenn man an diesen Verbindungen protonenmagnetische Resonanz-Untersuchungen durchführt. Die Spektren einiger dieser Komplexe seien schließlich, wie im theoretischen Teil besprochen, vollständig analysiert.

B. Theoretischer Teil.

I. Grundlagen der Methode.

Die magnetischen Eigenschaften der Atomkerne sind vor allem durch ihre Auswirkung auf die Atomspektren schon seit langem bekannt und auch in ihrer Größe theoretisch bestimmt.[5] Die Energieunterschiede verschiedener Kernzustände sind jedoch so gering, daß erhebliche Anforderungen an eine Apparatur gestellt werden, die diese Kerneigenschaft exakt messen soll. Der erste experimentelle Nachweis im Jahre 1945 bestätigte einerseits die theoretischen Berechnungen, brachte aber andererseits die Erkenntnis, daß die erhaltenen "Spektren" sehr stark von der elektronischen Umgebung der gemessenen Kerne abhängen.[6] Damit ergab sich die Möglichkeit, mit Hilfe einer physikalischen Eigenschaft der Atomkerne, nämlich ihrem magnetischen Moment, Aussagen über die Elektronenhülle eines Atoms zu erhalten. Dies gilt besonders für die Wasserstoffatome, da es die erste wirkungsvolle Methode darstellte, deren Bindungszustand direkt zu bestimmen. Auf die physikalischen Grundlagen und die experimentelle Ausführung sei ganz kurz eingegangen.

Jede rotierende Masse besitzt einen Drehimpuls; falls sie eine elektrische Ladung trägt, besitzt sie auch ein magnetisches Moment.

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik ist dieses Moment gequantelt, kann also beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes nur ganz bestimmte Energieniveaus besitzen. Die Zahl Z dieser Niveaus, die beim Fehlen eines äußeren Feldes entartet sind, d.h. gleiche Energie besitzen, wird durch die Beziehung

$$Z = 2I + 1 \qquad (1)$$

bestimmt, wobei I eine für jedes Teilchen charakteristische Spinquantenzahl bedeutet. Dieser Kernspinzahl kommt aber eine weitere Bedeutung zu. Jedes Elementarteilchen, das eine elektrische Ladung besitzt, ist natürlich von einem elektrischen Feld umgeben. Nach der Form dieses Feldes, das durch die Spinquantenzahl charakterisiert ist, kann man nun zwischen den einzelnen Teilchen folgende Unterscheidungen treffen:

1. Kerne mit der Spinquantenzahl 0 haben überhaupt keinen mechanischen Spin und deshalb kein magnetisches Moment. Sie ergeben aus diesen Gründen auch keine Wechselwirkung mit einem äußeren Feld.

2. Kerne mit der Spinquantenzahl ½, die ein kugelsymmetrisches elektrisches Feld besitzen und die allein Spektren in der Hochauflösungsspektroskopie ergeben. Zu ihnen gehören die Kerne H^1 H^3, C^{13}, N^{15}, F^{19}, sowie Si^{29}.

3. Kerne mit der Spinquantenzahl $Z > ½$, sind von einem elektrischen Feld umgeben, das eine unsymmetrische Ladungsverteilung zeigt. Man erhält ein Quadrupolmoment, sodaß die Linien solcher Spektren von der Wechselwirkung der Quadrupolmomente mit fluktuierenden elektrischen Feldern beeinflußt werden. Wegen der daraus folgenden Linienbreite sind Aussagen zu strukturellen Problemen nur noch beschränkt möglich. Zu ihnen gehören die Kerne fast aller Metalle.

Unsere weiteren Betrachtungen sollen sich nur auf Kerne mit einer Spinquantenzahl von ½ beschränken und unter diesen hauptsächlich auf das Wasserstoffatom, da mit dem uns zur Verfügung stehenden Gerät nur die Spektren des Protons vermessen werden können.
Wie wir aus Regel (1) ersehen, ergeben sich für einen Kern der Spinquantenzahl ½ zwei Energieniveaus, deren Entartung durch das Anlegen eines äußeren Feldes aufgehoben werden kann.
Diese beiden Niveaus entsprechen einer parallelen und einer anti-

parallelen Einstellung zum äußeren Feld, wie es schematisch durch Abb.1 dargestellt sei.

Abb.1

Wenn es nun möglich ist, Energie zuzuführen, um Übergänge zwischen diesen beiden Niveaus hervorzurufen, so sollte sich das, wie stets bei elektromagnetischer Strahlung, in einer Absorption von Energie beim Übergang vom tieferen zum höheren Niveau und in einer Emission im umgekehrten Fall bemerkbar machen. Wegen der experimentell wesentlich günstigeren Verhältnisse werden in der Kernresonanzspektroskopie "Absorptions-Spektren" aufgenommen.

Wie aus Abb.2 hervorgeht, fallen die Richtungen des Drehimpulsvektors und der Feldlinien des angelegten Feldes nicht zusammen, sondern bilden stets aus quantenmechanischen Gründen einen Winkel von 54°. Wie ein Kreisel im Gravitationsfeld der Erde, beginnt nun der Drehimpulsvektor um die Richtung der Feldlinien mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit ω zu kreisen. Sie ist direkt proportional dem angelegten Magnetfeld H_o. Der Proportionalitätsfaktor γ in der Beziehung

$$\gamma \cdot H_o = \omega \qquad (2)$$

ist das gyromagnetische Verhältnis, das von Kern zu Kern verschieden ist, jedoch für alle Protonen den gleichen Wert besitzt.[x)]

---

x) Gemäß der heute üblichen, jedoch nicht korrekten Bezeichnungsweise, wird in der vorliegenden Arbeit unter dem Ausdruck "Proton" stets das verstanden, was der Chemiker als Wasserstoffatom anspricht.

In Abb.2 sei das Verhalten der Elementarmagnete in einem starken homogenen Magnetfeld schematisch dargestellt

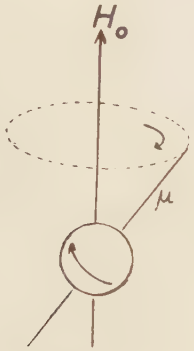
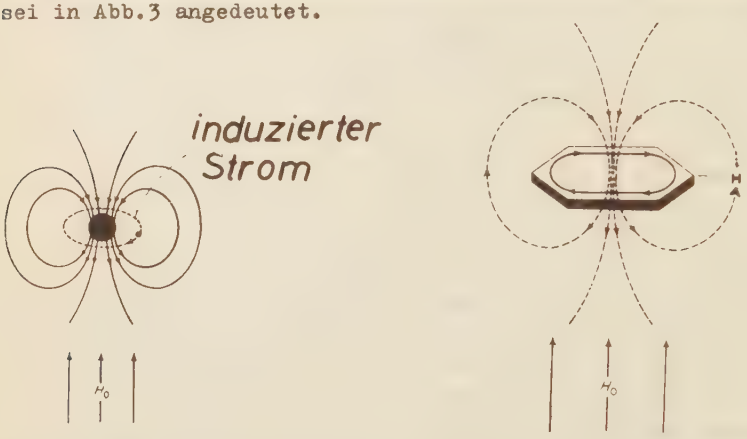


Abb.2

Dem System kann Energie von außen nur dann zugeführt werden, wenn ein mit der Frequenz $\omega/2\pi$ wechselndes Magnetfeld in Resonanz mit dem präzedierenden Drehimpulsvektor gebracht wird. Das dazu verwendete magnetische Wechselfeld ist eine elektro-magnetische Strahlung, die im Bereich kurzwelliger Radiowellen liegt. Ist die Resonanzbedingung erfüllt, so absorbiert das System bestimmte Beträge der eingestrahlten Energie. Durch eine geeignete Apparatur wird die Absorption registriert.

Aus Gleichung (2) entnehmen wir, daß die einzige atomare Eigenschaft, die diese Frequenz bestimmt, das sogenannte gyromagnetische Verhältnis ist. Dieses Verhältnis ist aber wie bereits erwähnt, für alle Kerne einer bestimmten Kernsorte gleich, sodaß nach dieser Beziehung für alle Wasserstoffatome das gleiche Resonanzsignal zu erwarten wäre. Die resonanzerscheinung wäre für den Chemiker nicht von Interesse, wenn nicht in der Elektronenhülle eines Moleküls durch das starke äußere Feld, Elektronenbewegungen induziert würden, die diamagnetische oder paramagnetische Beiträge zum äußeren Feld liefern. Das tatsächlich vom Kern "empfundene" Feld wird durch diese Abschirmung geändert. Nach Gleichung (2) ergibt sich daraus eine schwache Änderung der Larmorfrequenz, sodaß auch die Absorption an einer anderen Stelle des eingestrahlten Spektrums von Frequenzen erfolgt. Man erhält somit für Pro-

tonen in verschiedener elektronischer Umgebung, Absorption bei verschiedenen Wellenlängen. Welche zusätzlichen magnetischen Felder durch die induzierten Elektronenbewegungen erhalten werden, sei in Abb.3 angedeutet.



a) b)

Abb.3

Die Umgebung des Protons im Falle a) entspricht derjenigen eines aliphatischen Protons.

Nach Gleichung (2) wird also eine höhere Frequenz erforderlich sein, um die Resonanzbedingung zu erreichen, als für die aromatischen Wasserstoffatome b), bei denen durch den Ringstrom ein paramagnetischer Beitrag geliefert wird.

Wie sich nun weiterhin gezeigt hat, sind schon sehr kleine Unterschiede bei der Bindung eines Wasserstoffatomes so entscheidend für die Abschirmung des Kernes, daß man außer bei vollkommener Identität zweier Wasserstoffatome im Molekül, verschiedene Anregungsfrequenzen für die Protonen eines Moleküls benötigt. Man kann also mit Hilfe der Kernresonanz-Messungen die Elektronenhülle eines Moleküls "von innen" abtasten.

II. Apparative Meßanordnung.

Die apparative Anordnung mit deren Hilfe wir die Absorptionen messen, setzt sich zusammen aus einem starken Magneten, der ein homogenes Feld erzeugt, einem Radiofrequenz-Sender und einem

Empfänger. Der Sender ist mit dem Empfänger nach Art eines Nullabgleiches, ähnlich einer Wheatstone'schen Brücke gekoppelt. Nur wenn von der Probe Energie absorbiert wird, und der Abgleich deswegen nicht ausgeglichen ist, erhalten wir ein Signal. Aus rein technischen Gründen wird bei unserem Gerät, einem Proton-Resonanz-Spektrograph A-60 der Firma Varian nicht die Frequenz des Senders, sondern das Magnetfeld geändert. Abb.4 zeigt eine wesentlich vereinfachte Wiedergabe des Prinzips.

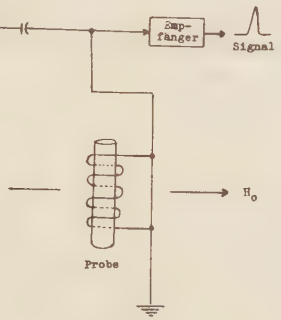


Abb.4

Das Gerät unterscheidet sich von den bisher üblichen vor allem durch die gekoppelte Stabilisierung des Magnetfeldes mit der Frequenz des Senders, wobei in einem zweiten Vergleichs-Kreis die Resonanzbedingung für H_2O-Protonen immer erhalten bleibt.

Fällt die Feldstärke etwas ab, so wird dieser Abfall durch einen proportionalen Abfall in der Frequenz wieder ausgeglichen und umgekehrt. Man erhält so auch über größere Zeiträume recht stabile Verhältnisse. Ebenso wichtig ist aber auch die Homogenität des Feldes und seine Stabilität gegenüber kurzzeitigen Änderungen der Feldstärke. Da die angewandte Feldstärke um einen Faktor von 10^8 größer ist als die von den Protonen verursachten Feldänderungen, muß das Magnetfeld also mindestens auf 1 : 10^8 stabilisiert sein.

III. Vollständige Analyse von Kernresonanzspektren.

Im Allgemeinen wird die Erscheinungsform eines NMR-Spektrums einer metallorganischen Verbindung abhängen von:
1.) der Zahl der Protonen, die sich in verschiedener chemischer Umgebung befinden,

2.) der Zahl der Protonen, die zueinander benachbart sind, also eine magnetische Wechselwirkung aufeinander ausüben,
3.) den Austauschprozessen der Protonen in chemisch verschiedenen Stellungen des Moleküls, sowie
4.) der Wechselwirkung von Metall und Protonen.

Die Aussagen eines Kernresonanzspektrums sind dann besonders wertvoll und vollständig, wenn es gelingt, jede einzelne Linie eines Spektrums einem bestimmten Energieübergang zuzuschreiben. Die theoretischen Grundlagen einer solchen vollständigen Analyse, die hauptsächlich von H. M. McConnell et.al.[7] und Pople et.al.[8] entwickelt und später von E. B. Wilson[9] vervollständigt wurden, sollen nun im einzelnen besprochen werden. In einem späteren Abschnitt werden dann die gefundenen Regeln auf π-Komplexe angewandt.

Die beiden wichtigsten Parameter die ein Kernresonanzspektrum kennzeichnen, sind die "chemische Verschiebung" und die "Kopplungskonstanten". Die chemische Verschiebung ist Ausdruck der Unterschiede in der elektronischen Umgebung zweier bestimmter Atome. Sie ist durch den Abstand der entsprechenden Resonanzlinien in einem Spektrum definiert und ist proportional dem angelegten Feld. Die Lage dieser Verschiebung wird üblicherweise auf einen Standard bezogen, da absolute Frequenzmessungen nicht möglich sind. Als Standard benutzt man die einzelne scharfe Linie des Tetramethylsilans, das in der Probe als "innerer" Standard aufgewendet wird. Die Verschiebung wird dann ausgedrückt durch:

$$\sigma_{AB}H_o = \sigma_A H_o - \sigma_B H_o = (\sigma_A - \sigma_B) H_o \qquad (3)$$

wobei σ_A die sogenannte Abschirmungskonstante der Referenzprobe, σ_B die Abschirmungskonstante des untersuchten Wasserstoffkernes bedeutet.

Die Abschirmungskonstanten werden in ihrem Absolutwert durch die Wirkung aller Elektronen in der Umgebung des untersuchten Wasserstoffkernes bestimmt. Entstehen aus den induzierten Bewegungen dieser Elektronen diamagnetische Beiträge, so erhält man eine Abschirmungskonstante >0, sind sie paramagnetisch, erhält man eine negative Konstante, was einer Verschiebung nach tieferen Feldern entspricht. Die Abschirmung ist, wie man sich leicht vergegen-

wärtigen kann, vom äußeren Feld abhängig, da die induzierten Elektronenströme direkt von diesem Feld abhängen. Um eine von der Feldstärke unabhängige Einheit zu erhalten, dividiert man diese Zahl durch die Anregungsfrequenz. Das Ergebnis ist der sogenannte δ-Wert. Er ist durch die Beziehung

$$\delta = \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_{\text{Sender}}} \cdot 10^6 \qquad (4)$$

definiert, wobei $\nu_1 - \nu_2$ der Abstand der gesuchten Linie (1) von dem gewählten Standardsignal (2) bedeutet. Der Abstand wird in Hertz gemessen. Die Werte liegen dann normalerweise in der Größenordnung von 1-10 und werden wegen des Faktors 10^6 in p.p.m.(parts per million) ausgedrückt. Sind diese Werte auf den Standard Tetramethylsilan als 10 bezogen, so erhält man die von Tiers vorgeschlagenen τ-Werte[10].

Jeder Elementarmagnet, der von uns bei der Messung wahrgenommen wird, übt nun seinerseits auch auf die Nachbarn eine zusätzliche, direkte magnetische Wirkung aus. Je nachdem, ob die benachbarten Elementarmagnete parallel oder antiparallel zum äußeren Feld stehen, wird deshalb eine feldverstärkende oder abschwächende Wirkung spürbar. Durch die willkürliche Brown'sche Bewegung wird diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung dann ausgeglichen, wenn die Moleküle in Lösung vorliegen. Bei steigender Viskosität wird diese Wirkung zur Linienverbreiterung führen. Außer dieser direkten Dipol-Dipol-Wirkung, ist aber eine schwächere indirekte Wechselwirkung zwischen den Kernen wesentlich. Indirekt deswegen, weil sie nicht durch den Raum, sondern durch die Bindungselektronen übertragen wird. Die Auswirkungen auf das Spektrum kann man sich leicht im Falle des Wasserstoffmoleküls klarmachen. Beide Kerne haben in diesem Falle die Kernspinzahl ½ und aus diesem Grunde zwei Einstellungen in einem magnetischen Feld. Im statistischen Mittel werden die Protonen fast gleichmäßig auf beide Energieniveaus verteilt sein. Diese Feststellung scheint dem energetischen Prinzip zu widersprechen, daß im Gleichgewicht hauptsächlich das tiefer liegende Energieniveau besetzt wird. Natürlich bewirkt der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen mit den Quantenzahlen + und - ½, daß sich die Elementarmagnete parallel zum Feld einzustellen versuchen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Niveaus sind jedoch im Vergleich zur Energie der thermischen Bewegung so klein,

daß im Gleichgewichtszustand, der durch die Boltzmannverteilung gegeben ist, sich nur ein ganz geringer Überschuß der Teilchen im tiefer liegenden Niveau aufhält, das der parallelen Einstellung entspricht. Jeder Kern hat also praktisch genau so viele Nachbarn die parallel zum äußeren Feld stehen, wie er Nachbarn besitzt, die eine antiparallele Einstellung haben. Er erfährt dadurch im Mittel zwei verschieden starke Felder, die sich um den Energiebetrag zwischen den Niveaus der benachbarten Kerne unterscheiden.

Das ursprünglich zu erwartende einzelne Signal für das Wasserstoffatom, spaltet durch diese Wechselwirkung in zwei gleichstarke Signale auf. Die Energie der Wechselwirkung, die für eine bestimmte Bindung eine definierte Größe hat, wird in Hertz ausgedrückt. Man nennt sie die Kopplungskonstante. Da die Kopplung von den Bindungselektronen übertragen wird, spiegelt ihre Größe die Art der Bindung zwischen verschiedenen Protonen wider.

Diese beiden Größen,der "chemical shift" -die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld- und die Kopplung -die Wechselwirkung der Protonen untereinander-, bestimmen ein Protonenresonanzspektrum.

Das Schema der Berechnung theoretischer Kernresonanzspektren gleicht in allen seinen Stufen ganz demjenigen, wie es in anderen Zweigen der Molekül-Spektroskopie üblich ist. Man bestimmt mittels geeigneter Methoden die stationären Zustände des Systems. Dies sind diejenigen Funktionen, deren Wahrscheinlichkeitsverteilung sich mit der Zeit nicht mehr ändert. Solche Zustände sind, z.B. die Elektronenbahnen eines Atoms. Hat man alle Energieniveaus aufgestellt, denn diesen entsprechen die stationären Zustände, so werden Auswahlregeln eingeführt, die notwendig sind, quantenmechanisch erlaubte Übergänge zu bestimmten. Die Energie eines solchen Überganges erhält man aus der Differenz der Zustände, die Intensität ergibt sich aus den Übergangswahrscheinlichkeiten, welche sich aus dem magnetischen Moment des Kernes in Richtung der x-Achse des Systems berechnen lassen, da die eingestrahlte Energie in Richtung dieser x-Achse wirkt. Im Prinzip ist diese Berechnung analog einem sehr einfachen und übersichtlichen Bei-

spiel aus der Mechanik: Der Bestimmung der potentiellen Energie eines Systems aus der Berechnung seiner Höhenunterschiede. Die theoretisch erhaltenen Spektren vergleicht man dann mit den experimentell gemessenen und ändert die verschiedenen Parameter solange, bis eine Übereinstimmung erzielt ist. Einige Parameter müssen allerdings experimentell genau bestimmt sein, da bei völlig freier Wahl aller Parameter, gleiche Spektren mit verschiedenen Sätzen von Kopplungskonstanten und "shifts" möglich sind, sodaß die Aussagen der Berechnungen mehrdeutig werden. Für die mathematische Lösung des Problems ist es notwendig, geeignete Wellenfunktionen zu finden, die das Verhalten der magnetischen Kerne beschreiben. Wie die Gleichung (1) zeigt, hat ein Kern mit Kernspinzahl ½, auf die wir unsere Betrachtungen beschränken wollen, zwei mögliche Energieniveaus in einem starken äußeren Feld. Es sind dies die zwei Einstellungen, die den Quantenzahlen $\pm$ ½ entsprechen. Die Spinkomponente in Richtung des Feldes, I_z, kann parallel oder antiparallel zur Richtung des Feldes H_o sein. Es sind also alle möglichen Zustände eines Kernes mit nur zwei Wellenfunktionen beschrieben. Wir wollen den Wert für + ½, α, und denjenigen für - ½, β nennen, sodaß man für jeden Kern die zwei möglichen Funktionen

$$\psi_1 = \alpha \qquad \psi_2 = \beta \qquad (5)$$

erhält.

Für diese Funktionen gelten die auch sonst allgemein üblichen wellenmechanischen Prinzipien:

a.) Es werden nur normierte Funktionen verwendet und außerdem sollen

b.) die Funktionen orthogonal sein, d.h. keiner der Kerne kann gleichzeitig den Wert + und - ½ seiner Spinkomponente I_z haben.

Betrachtet man mehrere Kerne gleichzeitig, so sind die Wellenfunktionen durch die Produktfunktionen gegeben. Dabei bedeutet $\alpha(1)$, daß der Kern 1 für diese Gesamtfunktion den Spin + ½ hat. So erhalten wir für r Kerne:

$$
\begin{aligned}
\psi_1 &= \alpha(1) \cdot \alpha(2) \cdot \alpha(3) \cdot \ldots\ldots\ldots\ldots \alpha(r) \\
\psi_2 &= \alpha(1) \cdot \beta(2) \cdot \alpha(3) \ldots\ldots\ldots\ldots \alpha(r) \\
\psi_3 &= \beta(1) \cdot \alpha(2) \cdot \alpha(3) \ldots\ldots\ldots\ldots \alpha(r) \\
&\vdots \\
\psi_r &= \beta(1) \quad \beta(2) \quad \beta(3) \ldots\ldots\ldots\ldots \beta(r)
\end{aligned}
\qquad (6)
$$

r^2 verschiedene Produktfunktionen, deren Energieniveaus zu bestimmen sind.

Wir stehen nun vor dem Problem, einen Operator für dieses System von Funktionen zu finden. Man benutzt in solchen Fällen einen geeigneten Energieoperator, der die Eigenschaft haben soll, daß er auf eine zu ihm gehörende Eigenfunktion angewandt, - in unserem Falle die bereits bestimmten Produktfunktionen-, dieselbe Funktion, multipliziert mit einer konstanten Zahl, ergibt. Die erhaltene Konstante nennt man bekanntlich den Eigenwert. Dieser Eigenwert ist dann die gesuchte Energie des Systems. Man wendet also folgende mathematische Beziehung an:

$$\mathcal{H} \cdot \alpha = E \cdot \alpha \qquad (7)$$

wobei $\mathcal{H}$ den Operator, α die Eigenfunktion und E den gesuchten Eigenwert darstellt.

Bei der Bestimmung des Energieoperators machen wir uns die Tatsache zu Nutzen, daß sich die Energieniveaus aus zwei verschiedenen Teilbeträgen zusammensetzen, nämlich:

a) der Wechselwirkung der Kerne mit dem äußeren Feld und
b) der Wechselwirkung der Elementarmagnete untereinander.

Diese Aufteilung ermöglicht uns folgende wesentliche mathematische Vereinfachung:

Der vorwiegend energetische Beitrag zu einem Niveau wird von der Wechselwirkung mit dem äußeren Feld herrühren, die völlig unabhängig von den benachbarten Dipolen und deren energetischen Zuständen ist. Den Operator mit Hilfe dessen wir diesen Betrag berechnen, nennen wir Operator $\mathcal{H}_0$. Da wir festgestellt haben, daß hierbei nur die Wechselwirkung eines einzelnen unabhängigen Teilchens mit einem Magnetfeld beachtet wird, hat die gebildete Säku-

largleichung, die man zur Berechnung der Energieniveaus erhält, keine außerdiagonale Glieder. Die Niveaus sind in ihrer Größe also durch die diagonalen Glieder der Energieoperatormatrix bestimmt.

Zusätzlich müssen wir aber die indirekte Dipol-Dipol-Wirkung der Teilchen aufeinander beachten. Da die Energie dieses Systems wesentlich geringer ist, als diejenige Wechselwirkung mit dem äußeren Feld, ist es angebracht, die Spin-Spin-Kopplung nur als Störung des hauptsächlichen Systems, - äußeres Feld-Elementarmagnete - aufzufassen. Der gesamte Operator setzt sich also zusammen aus:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \qquad (8)$$

wobei $\mathcal{H}_1$ den Operator für die Berechnung der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung bezeichnen soll. Wir haben gesehen, daß diese Spin-Spin-Wechselwirkung eine Verbindung zwischen den einzelnen Kernen herstellt. Mathematisch heißt das aber, daß der Operator $\mathcal{H}_1$ in Bezug auf die Wellenfunktionen auch außerdiagonale Glieder hat.

Durch die zusätzliche Wirkung der Teilchen aufeinander, tritt Vermischung der Energieniveaus auf, sodaß man, um wieder stationäre Wellenfunktionen zu erhalten, Determinanten höherer Ordnung lösen muß. Es bietet sich hier der Vergleich mit dem Überlappungsintegral in der elektronischen Energie eines Moleküls an, das ebenfalls Vermischung der stationären Atomorbitals hervorruft.

Die Größe der Operatoren folgt aus einfachen Überlagungen. Die Energie, die zwischen zwei Niveaus α und β liegt, können wir leicht bestimmen. Es ist nämlich laut Gleichung (2), wenn wir statt $\omega = 2\pi\nu$ schreiben

$$H \cdot \gamma = 2\pi\nu \qquad (9)$$

Die Energie eines solchen Überganges ist, wie bei allen elektro-magnetischen Übergängen aber

$$\Delta E = h \cdot \nu \qquad (10)$$

sodaß wir zu der Beziehung

$$\Delta E = \pm \tfrac{1}{2}2\hbar \cdot \gamma H \text{ wobei } \hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad (11)$$

kommen.

Das negative Vorzeichen gilt dabei, wenn der Spin in Richtung des angelegten Feldes zeigt, also $I_z = + 1/2$ ist, das positive Vorzeichen im umgekehrten Fall, wenn $I_z = - 1/2$;

Diese beiden Funktionen werden aber durch unsere Eigenfunktionen α und β ausgedrückt. Vergleicht man die Beziehungen (7) und (11), so erkennt man, daß der gesuchte Operator, der die Wechselwirkung mit dem äußeren Feld errechnet, gleich dem Energiewert des Niveaus, multipliziert mit dem Wert I_z, ist. Also

$$\mathcal{H}_o = \gamma \cdot \hbar \, H_i \, (I_z)_i \qquad (12)$$

Das in dieser Gleichung erwähnte H_i, stellt das magnetische Feld dar, das der Kern tatsächlich verspürt, wobei mit dem Index i, ein beliebiger Kern bezeichnet werden soll. Das Feld H_i ist durch die Abschirmungskonstante des betreffenden Kernes durch folgende Beziehung bestimmt:

$$H_i = H_o \, (1 - \sigma_i) \qquad (13)$$

Dieser Wert muß jeweils für einen bestimmten Kern in unsere Operatorgleichung eingesetzt werden. Es ist jedoch einfacher den Abstand in Hertz anzugeben, da zwischen der Frequenz und dem angelegten Feld folgender einfacher Zusammenhang besteht:

$$\nu = \frac{\gamma \cdot H}{2\pi} \qquad (14)$$

Der Operator $\mathcal{H}_o$ kann also auch aus

$$\mathcal{H}_o = \hbar \, \nu_i (I_z)_i \qquad (15)$$

berechnet werden.

Betrachten wir mehrere Kerne gleichzeitig, so wird der Gesamtzustand der Kerne durch die in Gleichung (5) dargestellten Produktfunktionen ausgedrückt. Der gesamte Operator aber wird ebenso wie die Energie des Systems, einem quantenmechanischen Theorem zu Folge[11], durch die Summe der Teilbeträge bestimmt.

Wir erhalten also:

$$\begin{aligned} \psi &= \alpha(1) \cdot \alpha(2) \cdot \alpha(3) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \alpha(r) \\ \mathcal{H} &= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \mathcal{H}r \\ E &= E_1 + E_2 + E_3 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots E_r \end{aligned} \qquad (16)$$

Dabei wirkt der Operator $\mathcal{H}_1$ immer nur auf die Funktion des Kernes (1) usw., also immer nur auf die Funktion mit demselben Index. Wir erhalten somit für die gesamte Wechselwirkung mit dem äußeren Feld aus Gleichung (15) den Operator.

$$\mathcal{H}_o = \sum \gamma \cdot \hbar \cdot H_i \cdot (I_z)_i \qquad (17)$$

wenn wir i Kerne betrachten.

Haben wir zusätzlich noch eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Kernen, so müssen wir unseren Operator weiterhin vervollständigen. Jeder der betrachteten Kerne besitzt einen Spinvektor, der in die Richtung des magnetischen Momentes, also nicht in Richtung des Hauptfeldes zeigt. Bei der Berechnung der Energie eines isolierten einzelnen Kernes, kommt es nur auf die Größe der Projektion des magnetischen Momentes in Richtung des äußeren Feldes an. Sie hat nur die zwei festgelegten Einstellungen, parallel und antiparallel.

Bei der Spin-Spin-Wechselwirkung müssen wir jedoch mit dem Vektorprodukt $I_i \cdot I_j$ der beiden Drehimpulsvektoren arbeiten, das selbstverständlich die Wechselwirkung aller drei Komponenten des Vektors einschließt.

Wir erhalten also für diesen Operator im Falle von zwei Kernen

$$\mathcal{H}_1 = J_{ij}\, I_i \cdot I_j \qquad (18)$$

oder auch

$$\mathcal{H}_1 = J_{ij}(I_x(i)\, I_x(j) + I_y(i)\, I_y(j) + I_z(i)\, I_z(j) \qquad (19)$$

Dabei bedeutet J die Kopplungskonstante. Man kann zeigen, daß diese Tatsache auch mit folgender Gleichung ausgedrückt werden kann

$$\mathcal{H}_1 = J/4\ (2p_{12} - 1) \qquad (20)$$

wobei p_{12} den sogenannten Permutationsoperator darstellt, der die Rechenvorschrift gibt, daß in allen möglichen Fällen die Indizes von 1 und 2 ausgetauscht werden sollen. Diese Gleichung ist auch in der Praxis einfacher zu behandeln. Man erkennt aus den Gleichungen, daß die Kopplungskonstante vom äußeren Feld unabhängig sein muß. Damit ist die Form, sowie die Größe der für unser Problem in Frage kommenden Operatoren, sowie der zugehörigen Eigenfunktionen bestimmt. Die Niveaus des Energieschemas, die man daraus erhält, sind damit für einen bestimmten Fall ebenfalls definiert. Für zwei Kerne erhält man das in Abb.5 dargestellte Schema. Die Zahl der Übergänge zwischen den von uns errechneten Niveaus ,ist aber nun ebensowenig wie bei den anderen spektroskopischen Methoden beliebig. Sie wird durch Auswahlregeln beschränkt. Diese Regeln erhält man als Ergebnis der Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei beliebigen Zuständen.

Häufig treten in einem Spektrum auch Linien auf, die "verboten sind", die also den Auswahlregeln widersprechen und deren Übergangswahrscheinlichkeit sehr klein ist. In der Kernresonanzspektroskopie sind es die Kombinationslinien, die durch gleichzeitige Änderung des Spins mehrere Kerne entstehen. Solche "verbotene" Übergänge haben selten eine erhebliche Intensität und sollen deshalb aus der allgemeinen Betrachtung ausgeschlossen werden.

Die beiden Auswahlregeln der Kernresonanzspektroskopie kann man folgendermaßen zusammenfassen.

1.) Übergänge finden nur statt zwischen Zuständen, deren Gesamtspinquantenzahl sich nur um eine Einheit unterscheidet

$$\Delta F_z = \pm 1 \qquad (21)$$

Dabei bezeichnet F_z die Gesamtspinquantenzahl. Sie ist die Summe der Spinzahlen aller Glieder einer Produktfunktion. So unterscheiden sich z.B. die Funktionen

$$\psi = \alpha\alpha\beta\beta \quad (F_z = 0) \quad \psi = \alpha\alpha\alpha\alpha \, (F_z = +2) \qquad (22)$$

durch $\Delta F_z = +2$;

zwischen ihnen finden keine Übergänge statt.

Wenn

$$\psi_1 = \alpha\beta\alpha \quad (F_z = +1/2) \qquad \psi_2 = \alpha\beta\beta \quad (F_z = -1/2) \qquad (23)$$

sind Übergänge möglich, da $\Delta F_z = +1$ ist.

2.) Eine weitere wichtige Auswahlregel besagt, daß Übergänge zwischen stationären Zuständen, die verschiedenen Symmetrien angehören, nicht möglich sind. Dadurch kommt auch bei der Kernresonanzspektroskopie, wie bei anderen spektroskopischen Methoden, der Symmetrie eine besondere Bedeutung zu. Sehr häufig vereinfachen Betrachtungen über die Symmetrie eines Moleküls die sonst komplizierten Verhältnisse. So machen sich z.B., wie später noch gezeigt wird, Kopplungskonstanten zwischen äquivalenten Kernen nicht bemerkbar, da die Übergänge verboten sind, die eine Aufspaltung dieser Größe bewirken. Andere Kopplungskonstanten werden bei entsprechender Symmetrie gleiche Größe annehmen, wodurch sich die Berechnungen weiterhin vereinfachen. Dies alles drückt sich sehr eindeutig im gesamten Bild des Spektrums aus, das umso einfacher wird, je höher symmetrisch das Molekül ist. Bei höchstmöglicher Symmetrie des Moleküls, d.h. wenn jedes einzelne Proton durch irgendeine Symmetrieoperation in jedes andere des Moleküls überführbar ist, fallen alle Linien zusammen, und man erhält nur ein einzelnes Signal, z.B. die Protonen des Benzols oder einer $-CH_3-$ Gruppe.

Aus der Unschärferelation kann man schließen, daß die verschiedenen Konfigurationen, die durch die Atomschwingungen im Molekül entstehen, keine verschiedenen Signale ergeben. In seiner Anwendung auf die Kernresonanzspektroskopie kann dieses Prinzip folgendermaßen formuliert werden:

$$\tau \Delta\nu \sim \frac{1}{2\pi} \qquad (24)$$

wobei $\Delta\nu$ den Abstand zwischen den Signalen zweier verschiedener Konfigurationen in Hertz, und τ diejenige Zeit bezeichnet, für die zwei verschiedene Zustände unterschieden werden können. Da diese Zeit sehr kurz und die Verschiebung $\Delta\nu$ sehr klein ist, wird also der Wert von $1/2\pi$ erheblich unterschritten, sodaß wir für solche Zustände immer nur ein Signal erhalten.

Wir müssen deswegen zur Festlegung der Symmetrie eines Moleküls immer die Gleichgewichts-Konfiguration betrachten, die sich aus dem Mittelwert von Schwingung und Rotation von Teilen des Moleküls gegeneinander ergibt. Die Notwendigkeit solcher gruppentheoretischer Betrachtungen, wird aus folgendem bildlich übertragenen Beispiel ersichtlich: Sind beide Kerne gleichwertig, d.h. sind sie durch eine Symmetrieoperation ineinander überführbar, so kann man für die Funktion $\psi = \alpha\beta$ nicht entscheiden, welcher Kern in einem bestimmten Moment den Spin + ½ und welcher den entgegengesetzten Spin besitzt, da dies den Gesetzen der Quantenmechanik widersprechen würde. Man kann daraus nur schließen, daß die Summe der Spinzahlen 0 ist.

Eine lineare Kombination dieser beiden Funktionen drückt den wirklichen Sachverhalt aus. Für diesen Fall hat sie notwendigerweise die Form:

$$\psi = (2)^{-1/2} (\alpha\beta + \beta\alpha) \text{ und } \psi = (2)^{-1/2} (\alpha\beta - \beta\alpha) \qquad (25)$$

Man erhält eine symmetrische und eine antisymmetrische Funktion, die weiterhin den Vorteil haben zu irreduziblen Darstellungen der Gruppe zu gehören. Der Faktor $(2)^{-1/2}$ ist der Normierungsfaktor. Während die Produktfunktionen, z.B. $\psi = \alpha\beta$, durch die Permutation der Gruppe vertauscht wurden, ist das bei den irreduziblen Darstellungen nicht mehr der Fall. Diese Einteilung hat eine weitgehende Vereinfachung zur Folge:

> Da der Operator in Bezug auf die Permutationen der Gruppe gleichwertiger Kerne vollständig symmetrisch ist, hat er auch keine außerdiagonalen Glieder. Zwischen Funktionen verschiedener Symmetrie, tritt deswegen keine Vermischung ein, wodurch der Grad der Säkulardeterminante erheblich erniedrigt wird.

Die bisher entwickelten Methoden der vollständigen Analyse eines Kernresonanzspektrums, sollen an Hand eines einfachen Beispiels zweier Kerne erläutert werden. Wir setzen zur Vereinfachung anfänglich voraus, daß beide Kerne verschiedene elektronische Umgebung haben und untereinander nicht koppeln. Man erhält dann folgende Produktfunktionen:

$$\psi_1 = \alpha\alpha \qquad \psi_3 = \beta\alpha$$
$$\psi_2 = \alpha\beta \qquad \psi_4 = \beta\beta \qquad (26)$$

Auf diese Funktionen lassen wir nun den in Gleichung (12) und (15) bestimmten Operator einwirken. Wir erhalten vier verschiedene Eigenwerte, die unseren gesuchten Energieniveaus entsprechen. Sie sind in Abb.5a dargestellt.

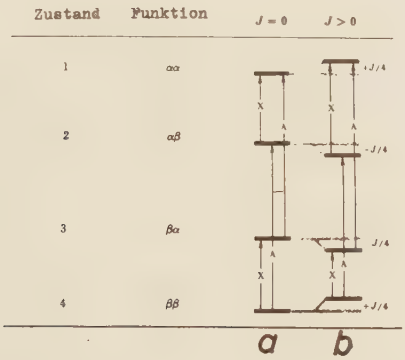


Abb.5

Die Auswahlregeln bestimmen nun die erlaubten Übergänge. Für diesen Fall ist nur Auswahlregel (1) zu beachten, da das Molekül überhaupt keine Symmetrie besitzt. Man erhält also vier Übergänge, von denen jeweils zwei gleiche Energie besitzen. Das Spektrum zweier Kerne besteht also, wenn man die Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt, insgesamt aus zwei Linien. Durch die zusätzliche Spin-Spin-Wechselwirkung erhalten wir das Energieschema der Abb. (5b). Die Zustände, in denen beide Kerne gleiche Spinzahlen haben, besitzen eine etwas höhere Energie, als diejenigen Zustände, in denen beide Spins antiparallel zueinander angeordnet sind. Bei quantitativer Berechnung erkennt

man, daß die Zustände mit antiparalleler Einstellung im Vergleich zu dem ursprünglichen Zustand um J/4 stabilisiert, im umgekehrten Falle um denselben Betrag in ihrer Energie erhöht werden. Laut Gleichung (20) ist nämlich

$$\mathcal{H}_{12} = J_{12}\,(p_{12} - 1) \text{ für } \psi = \alpha\beta \quad \mathcal{H}_{12} = +\,J/4 \qquad (27)$$

Das Spektrum zweier verschiedener Kerne wird also aus vier Linien bestehen, von denen jeweils zwei durch den Abstand der Kopplungskonstante J getrennt sind. Die Zentren dieser beiden Linien sind durch den "chemical shift" zwischen den beiden betrachteten Protonen getrennt.

Allgemein werden die Verhältnisse im Energieschema wesentlich komplizierter, wenn man bei Mehr-Kern-Systemen auch noch die Symmetrie des Moleküls mit einbeziehen muß. Auf eine weitergehende und ausführlichere Behandlung solcher Analysen muß hier verzichtet werden. Es sei an dieser Stelle deswegen nochmals auf die vorhandene, teilweise bereits zitierte Literatur verwiesen[12]. Die Analyse verschiedener, häufig vorkommender Systeme mehrerer Kerne wurde hauptsächlich von Pople, Bernstein und Schneider[8] gegeben.

Außer der angeführten vollständigen Analyse eines Kernresonanzspektrums ist es auch möglich, die Spektren mit Näherungsverfahren zu berechnen[13]. Allerdings hat sich für die von uns untersuchten Verbindungen die vollständige Analyse am geeignetsten erwiesen.

C. PMR- Untersuchungen an π-Komplexen von Übergangsmetallen.

Das Aussehen von Kernresonanzspektren wird, wie wir bereits gesehen haben, vor allem durch die Größe der chemischen Verschiebung im Verhältnis zu den auftretenden Kopplungskonstanten bestimmt. Diese zwei Parameter, die von der Struktur der Elektronenhülle abhängig sind, ergeben ein Abbild der Bindungsverhältnisse im Molekül. Um überhaupt die Struktur betreffende Aussagen aus den experimentell erhaltenen Spektren machen zu können, ist es notwendig, aus den Spektren die Größe dieser Parameter zu bestimmen. Dazu ist in manchen Fällen eine vollständige Analyse des Spektrums erforderlich, also die Zuordnung jeder erhaltenen Linie zu einem bestimmten Übergang im Energieschema. In vielen Fällen, in denen eine vollständige Analyse an dem wegen der Vielzahl der miteinander in Wechselwirkung stehenden Kerne erforderlichen Arbeitsaufwand scheitert, kann aus einem Vergleich der Spektren ähnlich gebauter Verbindungen auf eine Struktur geschlossen werden. Die genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten ist dazu nicht notwendig.

Auch in den Fällen, in denen man nur ein einzelnes Resonanzsignal erhält, ist man allein auf die Größe der chemischen Verschiebung bei der Strukturbestimmung angewiesen. An einer Reihe von metallorganischen Verbindungen soll im folgenden gezeigt werden, welche molekularen Eigenschaften mit Hilfe der Parameter des Kernresonanzspektrums bestimmt werden können. Nach den oben erörterten Gesichtspunkten, sollen die von uns untersuchten Verbindungen für die Diskussion der Meßergebnisse unterteilt werden in

a) Verbindungen bei denen zur Strukturbestimmung keine vollständige Analyse möglich oder notwendig ist. Zu ihnen gehören

I. Die Komplexe des Cyclooctatetraens, die in den meisten Fällen nur ein Signal zeigen,

II. der Komplex $Co_2C_{25}H_{24}$, der ein sehr kompliziertes PMR-Spektrum ergibt, sowie

III. der Silbernitratkomplex des Cyclobutadiens. In diesem Falle war es ferner durch Vergleich der Spektren von komplexem und freiem Liganden möglich, die Struktur beider Verbindungen zu bestimmen.

b) Verbindungen bei denen eine vollständige Analyse durchgeführt

wurde. Als besonders geeignet erwiesen sich dafür

I. Butadien und einige seiner Komplexe mit Metallcarbonylen, sowie

II. Norbornadien und Komplexe, bei denen teils eine, teils zwei Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffes komplex gebunden sind.

I. Spektroskopische Untersuchungen an Cyclooctatetraenverbindungen.

Man kennt verschiedene Komplexe des Cyclooctatetraens(COT) mit Metallen, bei denen der Kohlenwasserstoff als π-Elektronendonor fungiert[14)15)]. Auch die Strukturen einiger dieser Verbindungen, wurden mit Hilfe von Röntenstrukturanalysen in jüngster Zeit ermittelt[16)17)]. Für die Verbindungen der Formel $C_8H_8Fe(CO)_3$ [18)19)20)], deren PMR-Spektrum, ebenso wie die der bisher bekannten Verbindungen nur ein Signal auswies, fand sich dabei eine gänzlich neuartige Ligandenkonfiguration[17)]. Für $C_8H_8 \cdot AgNO_3$, dessen Wannenstruktur des Liganden im Kristall gefunden wurde, kann man nicht schließen, daß alle Protonen gleich abgeschirmt sind. Die Aufklärung all dieser Strukturen war deshalb von großem Interesse, zumal auch die Grenzen der Aussagenmöglichkeiten der Kernresonanzspektroskopie auf dem Gebiet der metallorganischen Komplexe, die nur ein einziges Signal zeigen, nicht festgelegt sind. Um die Befunde dieser Untersuchungen zu sichern, wurden auch die IR- und UV-Spektren vermessen und diskutiert. Vor allem aus dem Vergleich der IR und PMR-Spektren ließen sich wertvolle Ergebnisse erhalten.

Bei der präparativen Vorbereitung dieser Arbeit isolierten wir erstmalig das Cyclooctatetraenyl-Dianion, den $PdCl_2$-Komplex des Cyclooctatetraens, sowie einen neuartigen Komplex mit "Vierfachkegel-Struktur". Die in diesem Zusammenhang notwendigen Arbeiten auf präparativem Gebiet, sollen ebenfalls in diesem Abschnitt beschrieben werden. Den Besprechungen der einzelnen Verbindungen seien kurze allgemeine Erörterungen der angewandten Methoden vorangestellt.

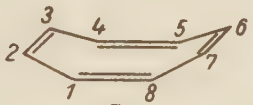
1. Protonenmagnetische Resonanz-Spektren.

Die Spektren aller untersuchten Verbindungen sind sehr einfach aufgebaut. Sie zeigen meistens, wie das freie Cyclooctatetraen, nur ein einziges Signal.

Im wesentlichen kann die gleichartige Abschirmung durch drei Ursachen bedingt sein:

a) Alle Protonen sind an Kohlenstoffatome gebunden, die den gleichen Hybridisierungsgrad besitzen. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, so haben sie nur dann ein einzelnes Signal, wenn sie zudem alle auch noch gleich weit vom Zentralmetall entfernt sind. Dann ist aber nur die ebene Anordnung des regelmäßigen Achtringes möglich. Sie ist offensichtlich im $(C_8H_8)^{2-}$, einem nach der Hückel'schen Theorie aromatischen System, gegeben. Bei allen anderen Verbindungen sollte man jedoch einen nicht planaren Liganden erwarten, dessen weitgehend lokalisierte Doppelbindungen eine ähnliche, jedoch lockerere π-Bindung der 4 C-C-Doppelbindungen an das Zentralmetall, wie etwa in den Äthylenkomplexen des Platins oder Palladiums, eingehen. Dann kann nach den oben aufgeführten Gesichtspunkten jedoch kein einzelnes Protonensignal mehr erwartet werden, wenn das Zentralmetall die übliche Koordinationszahl beibehält. Eine zufällig gleiche Abschirmung aller vorhandenen Protonen, wenn nur 2 C=C-Bindungen des Cyclooctatetraens beansprucht werden, kann an Hand des Vergleiches mit den Verbindungen ausgeschlossen werden, in denen sicher nur zwei der Doppelbindungen an der π-Komplexbindung beteiligt sind. In diesen Fällen beträgt nämlich die chemische Verschiebung zwischen den dem Metall zugekehrten und den dem Metall abgewandten Protonen 2,4 p.p.m.

b) Die Möglichkeit einer "zufällig" gleichen Abschirmung, d.h. das Auftreten eines einzelnen Signals, wäre nur möglich, wenn sich im Komplex eine Elektronenstruktur ähnlich der im Butadieneisentricarbonyl[21] ausbilden würde, und das Metall dann entweder eine höhere Koordinationszahl annimmt, oder aber nur die Delokalisierung der π-Elektronen verursacht. Durch die Delokalisierung aller C-C-Doppelbindungen, würden praktisch gleiche C-C-Abstände für die Bindung zwischen den C-Atomen 1,2,3,4, bzw. 5,6,7,8 folgen (Vergl.Abb.6).



I

Abb.6

Wie man aus den Spektren der Butadien-Komplexe entnehmen kann, hätten dann die "zentralen" Protonen an den C-Atomen 2,3 bzw. 6,7 durch die erhöhte π-Elektronendichte, die aus diesen Strukturen folgt, ein Signal bei tieferen Feldern, als die restlichen Protonen des Systems. Diese chemische Verschiebung zwischen den beiden verschieden abgeschirmten Protonensätzen kann durch verschiedene Abstände zum Zentralmetall ausgeglichen werden. Wie man aus Abb. 8 erkennt, sind die "zentralen" Protonen, deren Signal bei tieferen Feldern liegt, wesentlich näher am Metall, was erfahrungsgemäß eine Verschiebung der Resonanz-Signale nach höheren Feldern verursacht. Wenn sich diese beiden Effekte in ihrer Wirkung genau aufheben, könnte durchaus "zufällig" ein einzelnes Signal resultieren.

c) Eine weitere Möglichkeit ein einzelnes Signal bei derartigen Verbindungen zu erklären, ergibt sich aus der Deformationsschwingung des Kohlenstoff-Achtringes. Im freien COT ist die Stabilisierungsenergie so niedrig, daß sie bei Zimmertemperatur einen sehr schnellen Übergang von einer stereoisomeren Form in die andere gestattet. Wenn auch eine solche Schwingung in den Komplexen des Cyclooctatetraen erheblich erschwert sein dürfte, hätte sie eine Egalisierung aller Protonen zur Folge.

Welcher dieser drei Mechanismen in Frage kommt, das einzelne Protonensignal der COT-Komplexe zu erklären, kann nur mit Hilfe weiterer spektroskopischer Hilfsmittel bestimmt werden. Mit der NMR-Methode allein gelingt es nicht bei Spektren mit nur einem Signal, die Lage von Signalen in π-Komplexen mit Hilfe von molekularen Parametern zu bestimmen, die sich auf die Delokalisierung der Elektronen im Komplexliganden oder ähnliche elektronische Eigenschaften stützen.

Man kann die Faktoren, die in der metallorganischen Chemie die Abschirmung der Protonen verursachen, nach folgenden Gesichtspunkten zusammenfassen:

1) Anwesenheit von Gruppen, die entweder stark elektronegativ sind und deshalb Elektronen abziehen oder aber Gruppen die als Elektronendonoren wirken können. Die Übertragung der Elektronen kann auf einer induktiven Wirkung oder aber auch auf einem Resonanzmechanismus beruhen.

2) Anwesenheit von Gruppen die eine anisotrope magnetische

Suszeptibilität besitzen, wie z.B. das Benzol.
3) Anwesenheit permanenter elektrischer Felder, die die Elektronenbahnen um einen Kern stören können und schließlich
4) die Annäherung polarisierbarer Gruppen von Lösungsmittel, die zu einem im Durchschnitt nicht verschwindenden elektrischen Feld am Proton Anlaß geben und so die Abschirmung des Protons verringern.

Bei der Bindung der C=C-Bindungen eines Kohlenwasserstoffes an ein Übergangsmetall, werden praktisch alle diese Ursachen der Abschirmung geändert. Das heißt, es ist nicht möglich, die Verschiebung, die ein bestimmtes Protonensignal bei der Bildung des Komplexes im Verhältnis zum freien Kohlenwasserstoff erfährt, nur einer dieser Ursachen zuzuordnen. Daher sind auch Vorhersagen nur auf Grund der Erfahrungen an ähnlichen Verbindungen möglich. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß durch die Bindung von C=C-Bindungen an ein Metall, diejenigen Protonen, die an diesen Kohlenstoffatomen gebunden sind, im Durchschnitt eine Verschiebung von δ = + 2,5 p.p.m. erfahren.

Ein Vergleich der NMR-und IR-Spektren der untersuchten Verbindungen liefert nun weitere Aufschlüsse. Aus Tab.1 und 2 erkennt man, daß bei allen Komplexen mit nur einem Protonensignal die Valenz-Frequenz der C-C-Doppelbindung völlig fehlt. Die Bindung an das Metall scheint also von einem völlig delokalisierten π-Elektronensystem oder aber von allen vier lokalisierten Doppelbindungen bewirkt zu werden.

Die Protonen-Resonanz-Signale wurden mit einem Varian NMR-Spektrometer 4300 B bei 40 bzw. 60 MHz gemessen[22]. Die Lösungsmittel sind in der letzten Spalte der Tab 1 aufgeführt. Bei den Messungen wurde meist Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind daher in τ-Werten angegeben. Relative Intensitäten sind in Klammern beigefügt.

Tab. 1 NMR-Spektren von C_8H_8 und C_8H_8-Metall-Verbindungen

Substanz	τ-Werte	Lösungsmittel
C_8H_8	4.3	flüssig
$K_2C_8H_8$	4.3	Tetrahydrofuran
$C_8H_8AgNO_3$	4.3	Benzonitril
	3.85	Dimethylsulfoxyd
$C_8H_8PdCl_2$	4.3	Dimethylformamid
$C_8H_8PtJ_2$	(7.1)	Dimethylsulfoxyd
$C_8H_8Fe(CO)_3$	4.8	Benzol
$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$	4.4, 6.9(1:1)	$DCCl_3$
$C_8H_8CoC_5H_5$	4.5, 5.8, 6.8 (4:5:4)	$DCCl_3$
$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	6.1, 6.3,(5:4)	Benzol
$[C_8H_8RhCl]_2$	4.3, 5.8	CS_2, n.l.c.

2. IR-Spektren.

Wie die Strukturbestimmung an den Komplexen $C_8H_8AgNO_3$ [16] und $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ [17] gezeigt hat, kann man in den Komplexen des Cyclooctatetraens die Wannen- und die Sesselform des Liganden erwarten. Die Kronenform ist bisher noch nicht bekannt. Die schematischen Formelbilder II - XI sollen die unseres Erachtens wahrscheinlichsten Möglichkeiten für die untersuchten Komplexe unter Berücksichtigung nur der Zentralmetalle und Ringliganden veranschaulichen.

Die spektralen Auswahlregeln lassen dabei für II, III und VII nach C_{2v} 31, für IV und V nach C_{4v} 17, für VI nach C_{8v} 7, für VIII nach C_{2h} 21, für IX nach D_{2d} 15, für X nach D_{4h} 8 und für XI nach D_{8h} 4 infrarot-aktive Normalschwingungen für die Ringe erwarten, wovon 6, 3, 2, 4, 3, 2 und 1 CH-Valenzschwingung sein sollten. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal läßt sich das Auftreten oder Fehlen einer C = C-Valenzfrequenz um 1630/cm heranziehen, die in den Spektren von C_8H_8 und $C_8H_8CoC_5H_5$ intensiv

beobachtet wird und z.B. zwischen II und III entscheiden ließe.

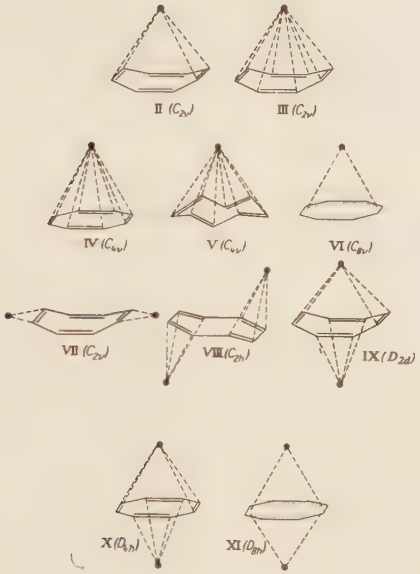


Abb. 7

Möglicherweise treten nur schwache Abweichungen von einer bestimmten Struktur oder Symmetrie auf, was sich durch eine nur unvollständige Beobachtbarkeit der für die niedrige Symmetrie notwendigen Bande bemerkbar machen würde.

Sämtliche in Tab.2 angeführten Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von 4000-250/cm aufgenommen. Die Substanzen wurden als polykristalline Proben in KBr-Preßlingen oder Hostaflon/Nujol-Aufschlämmungen vermessen. Die Intensitäten sind geschätzt; es bedeuten sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br breite Bandenkontur. Die CH- und CO-Valenzfrequenzen wurden stets mittels LiF-Prismas vermessen, letztere in C_6H_{12}-Lösung; der ν_{CH} -Bereich des COT wurde am Dampf (60°, 10 cm Küvettenlänge) aufgenommen.

Tab. 2 IR-Spektren von C_8H_8 und C_8H_8-Metall-Verbindungen (Frequenzen in cm^{-1})

C_8H_8 Dampf	C_8H_8 flüssig	$K_2C_8H_8$ Nujol	$C_8H_8AgNO_3$ Nujol/Hostaflon	$C_8H_8PdCl_2$ KBr
				3048 w
3021 sw			3025 w sh	3035 s
3017 s			3012 s	
		2994 m		
2987 sw			2966 w	2976 w
2946 sw			2939 w	2940 w
			2865 w	2868 w
2817 w				
2769 sw				
2732 sw	2000 sw			
	1916 w			
	1835 w			
	1776 w	1792 sw		
	1745 m		1748 sw	
	1715 m		1733 sw	
	1634 s	1669 sw		
	1605 w sh			
		1534 sw		1488 w
	1446 w		1449 sw sh	
	1429 w	1431 w		
	1397 m		1410 ss	1399 w
			1375 w sh	1383 sw
	1311 w			1358 s
		1297 sw		
			1275 ss	
	1218 s		1205 sw	
	1200 m		1195 sw	
			1185 w	1181 sw
				1167 w
	1148 sw	1130 sw		1147 w
		1095 sw		
	1037 sw		1030 m	
			1004 w	1003 sw sh
	991 w		984 sw	992 s
	966 m		975 w	965 w
	942 s		940 w-m	949 m
				914 sw
		867 sw sh		
		850 s	881 sw	884 sw
			821 sw	873 sw
	797 ss	806 sw	812 m	806 s
			796 s	
	755 sw		767 m	748 sw
	728 w	739 sw	726 w	722 s
		707 w	710 m	706 m
		684 ss	687 s,	674 w
	667 ss	666 sw	667 sw	
			665 m	
	626 s		628 s	606 m
		(521 sw br)		445 ss br
	366 m		368 s br	340 s br
	290 ss			318 s br

Fortsetzung von Tab. 2

$C_8H_8PtJ_2$ KBr	$C_8H_8Fe(CO)_3$ KBr	$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ KBr	$C_8H_8CoC_5H_5$ KBr	$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ KBr
		3087 sw	3090 w	3082 w-m
			3073 w	
3056 sw		3042 w		
3034 s				
3023 m sh	3021 s			
	2990 m sh	2984 s	2988 s	2976 s
2944 w sh		2937 w	2972 w sh	
2933 w	2927 sw		2904 sw	
2867 w	2859 w	2867 w		2882 sw
				2841 w
	2043 ss	2046 ss		
		2024 sw sh		
	1986 ss	1984 ss		
	1976 ss	1961 sw sh		
	1938 m	1945 sw sh		
	1859 sw			
	1802 sw		1805 w	1802 w
	1748 w	1764 m	1745 sw	
1717 sw			1706 sw	
			1626 s	
	1553 w			
	1486 w	1477 sw		
1445 sw	1456 sw	1464 m	1431 w	1435 w
	1419 m	1414 s		1416 m
1398 w	1397 sw		1400 w	1409 w sh
1369 w	1381 sw	1372 m	1389 s	
1351 s		1349 m	1349 s	1351 m
	1312 w-m		1339 w	1323 m
	1289 w-m			
	1246 sw	1253 w	1255 sw	1258 sw
1165 sw	1172 m	1172 m		
1156 w			1144 m	
1137 sw	1126 w		1135 m	
			1120 s	
		1100 sw	1110 w	1111 m
		1069 sw	1063 w	1079 s
			1048 w	1049 sw
		1019 s	1014 m	1014 m
	989 w	999 sw sh	993 m	993 m
		976 w	985 m	
956 sw	949 sw	939 s	938 m	
947 w				
937 sw				
926 w	920 w-m	929 w sh		
	900 w-m	893 w sh	909 ss	911 w sh
	869 m	883 s		898 m
	849 w	859 m	852 m	850 w sh
			845 sh	
		839 w	830 w	836 m

Fortsetzung von Tab.2

$C_8H_8PtJ_2$ KBr	$C_8H_8Fe(CO)_3$ KBr	$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ KBr	$C_8H_8CoC_5H_5$ KBr	$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ KBr
825 m	810 sw		822 s	
799 ss	781 w-m		795 ss	799 ss
	766 w			
741 w	743 w			
728 w	723 s			
716 s	719 w		719 m	
	700 m	702 sw br	712 m	708 m
		669 sw	668 sw	
662 sw		657 s		
602 s	597 w sh	606 ss	603 w	
	584 ss		587 sw	
	556 ss	568 ss		
	530 s	513 s		522 m
	493 s	488 s	475 s	483 sw
442 ss	455 s	461 s	465 w	
			452 sw	456 w
	405 m	420 m	417 w	
	382 m			384 m br
		365 m	363 m	
				347 m br
				293 m br

3. Absorptionsspektren im UV- und im sichtbaren Bereich.

Bei diesen Spektren wurde eine Zuordnung der einzelnen Banden nicht vorgenommen. Ein Vergleich der erhaltenen Spektren untereinander ergibt jedoch wesentliche Anhaltspunkte für die Komplexe, deren Strukturen sich voneinander nur wenig unterscheiden. Die beobachteten Banden dürften sämtlich Ligandenbanden sein, d.h. Übergänge von Elektronen in gemeinsame Molekül-Bahnfunktionen von Zentralmetall und Ligand.

Diese Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spectracord 4000 A aufgenommen. Die Maxima sind als λ_{max} [mμ], die Intensitäten in Klammern als log ε angegeben. Die Lösungsmittel sind in der letzten Spalte von Tab. 3 angeführt. Bei $K_2C_8H_8 \cdot THF$ und $C_8H_8AgNO_3$ wurden Nujol-Aufschlämmungen vermessen.

Tab. 3 Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich von C_8H_8 und C_8H_8-Metall Verbindungen.

Substanz	Wellenlänge, max mμ (log ε)			Lösungsmittel
C_8H_8		282(2.3)		$CHCl_3$
$K_2C_8H_8$	236(2.87)	263(3.23)	407(2.51	THF
$K_2C_8H_8 \cdot THF$	236	263		Nujol
$C_8H_8AgNO_3$		280		Nujol
$C_8H_8PdCl_2$		350(3.2)	430(2.7)	$CHCl_3$
$C_8H_8PtJ_2$	303(3.46)	311(3.5)	405(2.44)	$CHCl_3$
$C_8H_8Fe(CO)_3$	303(4.3)		430(2.14)	$CHCl_3$
$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$	259(4.28)		363(3.42)	$CHCl_3$
$C_8H_8\ CoC_5H_5$	242(4.07)	332(3.12)		C_6H_{14}
$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	258(4.45)		405(3.58)	C_6H_{14}

4. Besprechung der einzelnen Verbindungen.

a) C_8H_8 : Auch unter den Bedingungen der höchsten Auflösung wird für das Cyclooctatetraen nur ein einzelnes Protonensignal beobachtet. Wenn also verschiedene stereoisomere Formen vorliegen, so haben sie entweder alle die gleiche Abschirmung, oder aber die Umwandlung erfolgt sehr schnell.

Der Hybridisierungsgrad jedes einzelnen Kohlenstoffatoms ist für die verschiedenen Konfigurationen der Isomeren der Gleiche, sodaß der "chemical shift", der bei Olefinen praktisch nur von der π-Elektronendichte am nächsten C-Atom abhängt, für die verschiedenen Formen nahezu gleich sein sollte. Außerdem ist die Umwandlungsenergie der Isomeren klein. Sie liegt in der Größenordnung von 2,6 kcal/Mol , sodaß die Umwandlung zwischen den Konfigurationen bei Zimmertemperatur so schnell erfolgt, daß die Kernresonanzspektroskopie nicht mehr in der Lage ist, zwischen den möglichen Strukturen der einzelnen Verbindungen zu unterscheiden.

Man erhält dann als Spektrum einen Mittelwert aller möglichen Protonensignale der einzelnen Konfigurationen.

Aus dem τ-Wert von 4,3 ergibt sich gegenüber Benzol eine erhöhte Abschirmung von $\Delta\sigma = + 1{,}2 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert entspricht nicht ganz demjenigen Betrag, um den die Protonen des Benzols gegenüber isolierten olefinischen Protonen, durch den Ringstrom[23] nach tieferen Feldern verschoben sind. Der Fehlbetrag in der Abschirmungskonstanten bringt zum Ausdruck, daß die Doppelbindungen des Cyclooctatetraens, wie man schon aus der Hückel'schen Theorie entnehmen kann, nur teilweise delokalisiert sind. Ein Vergleich mit den Abschirmungskonstanten wirklich isolierter Doppelbindungen zeigt nämlich, daß man eine Differenz in der Größenordnung von + 1,6 erwarten sollte. Selbst in einem cyclischen konjugierten Olefin, wie z.B. Cyclohexadien[24], das sich nur durch den fehlenden Ringstrom vom Benzol wesentlich unterscheidet, beträgt der Wert noch + 1,48 gegenüber Benzol. Im Verhältnis dazu ist die erhöhte Abschirmung von $\Delta\sigma = + 1{,}2$ p.p.m. ausnehmend klein und kann nur bedeuten, daß eine gewisse Delokalisierung der Elektronen im Cyclooctatetraen vorliegt.

Das IR-Spektrum der Verbindung wurde bereits früher eingehend diskutiert[25)26)], sodaß hier nicht näher darauf eingegangen sei. Wichtig für unsere weiteren Betrachtungen ist vor allem die intensive C=C-Doppelbindungsfrequenz bei 1643/cm, die nach Lage und Intensität durchaus einer schwach konjugierten Doppelbindung entspricht.

Den Befund des Kernresonanz-, sowie des IR-Spektrums, daß sich nämlich eine leichte Delokalisierung der π-Elektronen im Ring findet, stützt das Auftreten einer UV-Absorption bei 282 $m\mu$.

b) $K_2(C_8H_8)$: Für diese Verbindung war nach der Hückel'schen $(4n + 2)$-Regel eine Stabilisierung der ebenen Konfiguration des Achtringes zu erwarten. Dabei wären nach der m.o.-Theorie die A_1, E_1 und E_2 orbitals mit 10 π-Elektronen voll besetzt, sodaß ein diamagnetisches System mit D_{8h} -Symmetrie resultieren sollte. Mit diesen Eigenschaften sollte es sich den Systemen $C_5H_5^-$, C_6H_6 und $C_7H_7^+$ mit D_{5h}- und D_{7h} -Symmetrie anschließen. Die magnetischen Messungen auf der Gouy'schen Waage ergaben dann auch den erwarteten Diamagnetismus[27], sodaß eine NMR-Messung

möglich wurde. Man erhält ebenso wie für das freie COT nur ein Signal. In guter Übereinstimmung mit dem Wert von Katz[28], erhielten wir eine Frequenz von + 46 Hertz, bezogen auf Benzol bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz. Das Signal tritt also praktisch an der gleichen Stelle wie beim freien C_8H_8 auf. Die unveränderte Lage des Signals kann durch die Wirkung zweier, sich gegenseitig kompensierender Effekte gedeutet werden:

1.) Der Übergang des Systems von vier, fast lokalisierten Doppelbindungen in ein System mit völlig delokalisierten 10 π-Elektronen, hat eine wesentliche Änderung der magnetischen Eigenschaften des Moleküls zur Folge. Man erhält nun in einem Magnetfeld, ähnlich wie beim Benzol, einen Ringstrom, der einen paramagnetischen Beitrag zur Abschirmung der Ring-Protonen liefert. Nach der vereinfachten Gleichung von Pople[29] würde sich, bei einem C-C-Abstand von 1,4 Å und einem C-H-Abstand von 1,06 Å eine Abschirmungskonstante von $\sigma = -1{,}95 \cdot 10^{-6}$ gegenüber COT ergeben.

2.) Wie Fraenkel et.al.[30] gezeigt haben, ist die Lage des Signals von cyclischen aromatischen Systemen und deren Komplexen ganz entscheidend von der Ladung abhängig, die ein solcher Ring trägt. Wendet man die von ihnen gefundene Beziehung auf das System $(C_8H_8)^{2-}$ an, so erhält man eine Verschiebung von $\sim 2{,}0 \cdot 10^{-6}$ nach höheren Feldern.

Man sieht also, daß sich beide Effekte im Falle des C_8H_8-Dianions die Waage halten und somit eine völlig ausreichende Erklärung dafür liefern, daß bei der Bildung dieser Verbindung das ursprüngliche Signal des Cyclooctatetraens praktisch unverändert bleibt. Dieser Befund, daß man es wegen der weitgehenden Delokalisierung wahrscheinlich mit einem ebenen Achtring zu tuen hat, wird auch durch die IR- und UV-Spektren unterstützt. Der D_{8h}-Symmetrie entsprechend, fordern die spektralen Auswahlregeln nur vier IR-aktive Normalschwingungen der Rasse A_{2u} und E_{1u}. Tatsächlich werden für das Dianion zwischen 4000 und 250/cm nur drei mittelstarke bis starke Banden beobachtet. Sie liegen bei 2994, 1431, 880 und 684/cm, während die vergleichbaren Frequenzen der drei anderen planaren Kohlenwasserstoffsysteme für KC_5H_5 bei 3021, 1442, 1008 und 701, für C_6H_6 bei 3036, 1481, 1037 und 673/cm, sowie für C_7H_7Br bei 3020, 1477, 992 und 633/cm erscheinen.

Da die anderen für das COT möglichen Symmetrien-Sessel-, Wannen- und Kronenform-, 21, 15 bzw.14 IR-aktive Normalschwingungen aufweisen würden, eine solche Zahl aber keinesfalls beobachtet wird, kann man mit Sicherheit aus dem IR-Spektrum auf das Vorliegen eines ebenen regelmäßigen C_8H_8-Ringes schließen.

Weiterhin werden die oben diskutierten Befunde durch das UV-Spektrum der Verbindung unterstützt. Wie für ein aromatisches System zu erwarten, tritt neben einer schwächeren Absorption bei 236 mμ, bei 263 mμein Maximum auf. Wenn man nach der "free-electron"-Methode den Schwerpunkt der Übergänge für C_6H_6 bei 51 000/cm errechnet, ergibt sich für $(C_8H_8)^{2-}$ ein Wert von ca. 48 000/cm. Die Verschiebung der beiden beobachteten Maxima gegenüber Benzol mit 200 mμ und 256 mμ steht damit im Einklang.

c) $C_8H_8AgNO_3$: Im kristallinen Komplex wurde die Struktur des Liganden bereits als Wannenform festgelegt[16]. Trotzdem erhält man nur ein Protonenresonanzsignal bei τ = 4,3 in Benzonitril und bei τ = 3,85 in Dimethylsulfoxyd. Eine Zersetzung des Komplexes im Benzonitril, kann man an Hand der Lage der Nitrilfrequenz des freien Nitrils, sowie der $AgNO_3$-Komplexe von Benzonitril und C_8H_8 ausschließen. Der erhebliche Unterschied der beiden Signale ist durch eine Adduktbildung des Dimethylsulfoxyds mit dem Zentralmetall zu erklären. Das einzelne Protonenresonanzsignal schließt nun für die gelöste Substanz alle Möglichkeiten aus, bei denen vom Silberatom nur zwei isolierte Doppelbindungen in Anspruch genommen werden, also auch eine Struktur, wie sie mit Hilfe der Röntgenanalyse bestimmt wurde. Nur wenn alle Elektronen des Systems durch den Einfluß des Metallatoms vollständig delokalisiert werden, ist nach dem PMR-Spektrum eine wannenförmige Struktur möglich. Man erhält dann den Effekt, den wir mit "zufälliger" Abschirmung bezeichnen. Nimmt man dagegen eine höher aggregierte Struktur an, deren kleinster Teil etwa IX mit D_{2d} -Symmetrie ist, also der Wannenform des COT entspricht, so würde man ebenfalls nur ein Signal erhalten. Diese Deutung des PMR-Spektrums kann man aber dann ausschließen, wenn es möglich ist eine Verdünnungsreihe des Komplexes in einem bestimmten Lösungsmittel PMR-spektroskopisch zu untersuchen. Man müßte bei genügend großer Verdünnung einen Punkt erhalten, bei dem das einzelne Signal breiter wird und schließlich in zwei verschiedene

Linien aufspaltet, nämlich dann, wenn nicht mehr genügend benachbarte Moleküle vorhanden sind, um auch die "Rückseite" des Liganden mit Metallatomen zu besetzen.

Ein derartiger Effekt ist jedoch bei der Durchführung dieses Experiments nicht zu beobachten. Mit steigender Verdünnung wandert das Signal anfänglich etwas stärker, bei größerer Verdünnung dann weniger schnell nach höheren Feldern. Eine Veränderung der Linienform ist dabei nicht zu beobachten, ebensowenig wie eine Aufspaltung in zwei Signale. Erst bei einer Verdünnung auf ungefähr das 100-fache scheint sich der Komplex zu zersetzen. Man erhält dann zwei Signale, die sehr nahe beieinander liegen und von denen eines offensichtlich dem freien COT zuzuordnen ist. Danach ist eine Assoziation, die das einzelne PMR-Signal der gesättigten Lösung erklären könnte, auszuschließen.

Ganz im Einklang mit diesen Tatsachen, stehen die Ergebnisse der Untersuchungen der IR-Spektren. Mit Sicherheit ist keine freie Doppelbindung mehr vorhanden. Es finden sich auch nicht die nach Struktur III zu erwartenden 31 Normalschwingungen, sondern etwa nur 20 entsprechend intensive Banden an plausiblen Stellen. Es fallen also entweder mehrere Normalschwingungen zusammen, was sehr wahrscheinlich ist, oder der Ligand hat höhere Symmetrie.

Zahlreiche mit freiem COT ähnlich auftretende Banden, sowie auch die analog dem COT bei 280 mμ erscheinende Absorption, bestätigen die praktisch gleiche Struktur in den jeweiligen Achtringen. Besonders eindeutig tritt die Analogie im Bereich der C-H und C-C Deformationsschwingungen auf, wo im C_8H_8 Banden bei 942, 797, 728, 667, 626 und 366/cm entsprechenden des $C_8H_8AgNO_3$ bei 940, 796, 726, 687, 628 und 368/cm gegenüberstehen.

Man kann insgesamt aus den spektroskopischen Befunden die Wannenform des C_8H_8-Liganden bestätigen. Darüber hinaus läßt sich festlegen, daß sicher das ganze π-Elektronensystem an der Bindung beteiligt ist. Eine Zuordnung der π-Bindung an definierte C=C-Bindungen nach den bisherigen elektronischen Vorstellungen scheint nicht mehr möglich zu sein. Aus dem UV-Spektrum, sowie aus dem Fehlen von Ag-Ligand-Frequenzen im fernen Infrarot, kann man weiterhin schließen, daß eine stark polare Bindung vorliegt.

d) $C_8H_8PdCl_2$ und $C_8H_8PtJ_2$: Die Ähnlichkeit der von diesen beiden Verbindungen erhaltenen IR-Spektren, machen gleichartige Strukturen sehr wahrscheinlich. Deswegen sollen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen für beide zusammen diskutiert werden. Für diese Verbindungen läßt sich erkennen, daß die Aussagemöglichkeiten eines PMR-Spektrums, das nur eine einzelne Linie enthält, im Vergleich mit komplizierteren Spektren stark vermindert sind.

Wie bereits festgestellt, kommen verschiedene Mechanismen in Frage, die eine Egalisierung aller Protonen zur Folge haben. Eine Unterscheidung der verschiedenen Möglichkeiten, sowie genauere Aussagen über die Symmetrie einer solchen Verbindung, sind jedoch nicht mehr möglich. Genausowenig kann der Nachweis erbracht werden, ob es sich um einen ebenen oder wannenförmigen Liganden handelt. Es können an Hand eines PMR-Spektrums mit nur einer einzelnen Linie, höchstens unsymmetrische Formen ausgeschlossen werden aber weitere Aussagen erhält man nur, wenn ganz wesentliche Unterschiede in der Frequenz der Signale bestehen. So erhält man z.B. für $C_8H_8AgNO_3$, abgesehen von einer kleinen Verschiebung des τ-Wertes, das gleiche Spektrum, wie für die Komplexe $C_8H_8PdCl_2$ und $C_8H_8PtJ_2$, sodaß man auf eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Struktur schließen müßte. Die geringe Verschiebung der Signale der Verbindungen gegeneinander sagt lediglich etwas über die verschiedene Elektronendichte auf den Ringen des Liganden, jedoch nichts über prinzipielle Unterschiede der Strukturen aus.

Damit kommt den Ergebnissen der IR-Untersuchungen eine besondere Bedeutung zu, da sie differenziertere Entscheidungen zulassen. In diesen Spektren treten wesentliche Unterschiede, etwa zu denjenigen von freiem Cyclooctatetraen oder $C_8H_8 \cdot AgNO_3$ auf.

Man findet in beiden Fällen keine freie C=C-Valenzschwingung mehr, und die bloße Abzählung der Banden ergibt mit 10-15 intensiven Absorptionen, darunter $3\nu_{CH}$, zu wenig Normalschwingungen für eine Wannenstruktur. Demnach wäre eine C_{4v}-Symmetrie zu folgern. Eine Struktur mit einem ebenen, konjugierten vierersymmetrischen System (IV) ist somit plausibel. Eine geringfügige Abweichung der Ligandenform aus der planaren in die Wannenform, wäre jedoch noch möglich. Daß eine solche Anordnung des Liganden wahr-

scheinlich ist, zeigt eine m.o.-Betrachtung des COT-Dianions[31] in der festgestellt wird, daß das π-Elektronensystem eine planare Lage mit alternierenden C-C-Abständen anstrebt, wie sie nach Struktur IV gefordert werden. Da Palladium als zweiwertiges Ion bisher nicht sechsfach koordiniert bekannt ist, muß man ferner folgern, daß das Zentralmetall von dem gesamten π-Elektronensystem des Achtringes die zur Bindung benötigten Elektronen bezieht, ohne eine definierte Koordinationszahl anzunehmen. Ähnliche Überlegungen gelten natürlich auch für das Pt^{II}.

e) $C_8H_8Fe(CO)_3$: Man erhält auch von dieser Verbindung nur ein einzelnes Protonenresonanzsignal. Um einen eventuell vorhandenen Lösungsmitteleffekt bei der Behandlung der PMR-Spektren auszuschließen, wurde die Verbindung in verschiedenen organischen Solventien vermessen. Die erhaltenen τ-Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt. Auf die Abweichungen dieser Werte von den in der Literatur verzeichneten, sei hier ausdrücklich hingewiesen. Die Messungen, die von uns mit einem äußeren Standard (TMS) vorgenommen wurden, können zwar untereinander, aber nicht unbedingt mit anderen verglichen werden, die teilweise auf andere und innere Standards bezogen sind.

Tab. 4

Lösungsmittel	τ-Wert	Chemische Verschiebung
Schwefelkohlenstoff	4,73	
		0,12
Tetrachlorkohlenstoff	4,85	
		0,2
Acetonitril	5,05	
		0,22
Aceton	5,27	
		0,29
n-Propylamin	5,56	
		0,28
Benzol	5,84	

Wie man aus Tab.4 erkennt, sind erhebliche Lösungsmitteleffekte vorhanden, die mit Ausnahme des Benzols, bei dem allgemein eine Verschiebung der Signale nach höheren Feldern eintritt, durch die verschiedene Möglichkeit des Lösungsmittels bestimmt sind die Komplexbindung zu beeinflussen. Je mehr die Bindung des Komplexes in der Lösung gelockert wird, desto tiefer wird das Signal zu er-

warten sein, d.h. sich der Lage des freien Liganden nähern.

Das erhaltene einzelne Signal schließt alle unsymmetrischen Strukturen, wie z.B. Struktur VIII, aus. In Anlehnung an die Überlegungen am Palladium- und Platin-Komplex, darf man für die $Fe(CO)_3$-Gruppe ebenfalls eine nichtlokalisierbare π-Bindung an das π-Elektronensystem des höchstens schwach wannenförmigen Ringes diskutieren.

Es scheint jedoch eine weitere Variante der Elektronenverteilung durchaus möglich. Im $C_8H_8Fe(CO)_3$ könnte eine wannenförmige "Pseudodibutadien-Struktur" vorliegen, bei der an den endständigen C-Atomen die höchste Elektronendichte, und somit die Ansatzpunkte der π-Bindung an das Metall anzunehmen sind. Dieser Strukturvorschlag sei in Abb.8 schematisch dargestellt.

Abb.8

Die beschriebene,"zufällig" gleiche Abschirmung würde das einzelne Protonensignal erklären können. Die beiden Ligandenbanden bei 304 mμ und 430 mμ beweisen eine kovalente Bindungsart.

Nach Beendigung dieser Arbeit wurde die Struktur des Komplexes röntgenographisch untersucht[17]. Nach diesen Angaben besitzt der Ligand im Komplex eine Sesselstruktur, die man an sich durch den Befund eines einzigen PMR-Signals in Lösung ausschließen kann. Man müßte in diesem Fall sicher mehrere Signale erhalten. Für den röntgenographischen Befund spricht nur das Vorhandensein von

3 C-O Valenzfrequenzen, die im allgemeinen auf eine unsymmetrische Struktur eines Komplexes hinweisen[32]. Alle anderen Ergebnisse unterstützen nach wie vor eine Wannenform des Liganden. Möglicherweise wird die Diskrepanz in den Ergebnissen durch den verschiedenen Aggregatzustand der Substanz bei der Messung verursacht.

f) $C_8H_8\left[Fe(CO)_3\right]_2$: Wie bereits erwähnt, wurde die Struktur der Verbindung entsprechend VIII röntgenographisch ermittelt[17]. Wie demnach zu erwarten, finden sich in $DCCl_3$-Lösung zwei Protonensignale gleicher Intensität und zwar bei τ = 4,4 und 6,9. Aus dem Abstand der beiden endständigen C-Atome kann man schließen, daß sie auch den höchsten p-Charakter in ihren hybridisierten Orbitals besitzen. Man erhält deswegen einen paramagnetischen Beitrag zur Abschirmung der Protonen, die an diesen C-Atomen gebunden sind und muß ihnen deswegen das Signal bei τ = 4,4 zuordnen. Die verschiedenen Abstände zum Metall dürften sich nicht stark auswirken, da die Unterschiede nicht sehr groß sind. Die von uns schon früher beobachtete, damals jedoch schwer erklärbare Ähnlichkeit des IR-Spektrums von $C_8H_8\left[Fe(CO)_3\right]_2$ mit demjenigen von Butadien-Eisen-tricarbonyl oder anderer Butadienkomplexe, findet mit dieser Struktur ihre Erklärung. Die nach VIII mit C_{2h}- Symmetrie zu fordernden 21 Normalschwingungen können gefunden werden. Dagegen zeigen sich im Bereich der ν_{CO} nur zwei Banden bei 2046 und1984/cm, sodaß man eigentlich auf einen zum Zentralatom rotationssymmetrischen Liganden schließen sollte. Die recht kurzwelligen Absorptionen im UV-Spektrum -bei 259 und 363 mμ -stimmen mit der weniger "durchkonjugierten" Struktur der "Pseudobutadiene" der Struktur VIII überein.

g) $C_8H_8CoC_5H_5$: Eine eindeutige Klärung der Struktur dieser Verbindung läßt schon allein das PMR-Spektrum zu. Man erhält drei starke Signale mit τ-Werten von 4.5, 5.8 und 6.8 und relativen Intensitäten von 4:5:4. Das Spektrum enthält weiterhin zwei schwache Banden, die aber sicher von Verunreinigungen stammen, die auch durch Sublimation nicht zu entfernen waren. Das Protonensignal des symmetrischen Cyclopentadienylringes liegt demnach bei τ= 5,8. Aus den beiden restlichen Signalen erkennt man, daß zur Bildung des Komplexes nur zwei "isolierte" Doppelbindungen in Anspruch genommen werden, die vermutlich in 1,5- Stellung zueinander stehen.

Wie schon früher vorgeschlagen, kommt für diesen Komplex nur Struktur II in Frage. Die Frequenzdifferenz zwischen den Signalen der Protonen an den gebundenen und an den freien C-C-Doppelbindungen zeigt, daß zwei der C=C-Bindungen des Moleküls von der Komplexbildung praktisch nicht beeinflußt werden.

Im IR-Spektrum tritt ganz in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur bei 1626/cm eine intensive C=C-Bindungs-Valenzfrequenz auf. Die Bandenabzählung ergibt ebenfalls die zu erwartenden 31 Normalschwingungen. Die Valenzfrequenz der komplexgebundenen C=C-Bindungen und der Co- C_8H_8-Bindung seien bei 1431 bzw. 417/cm zugeordnet. Auch die restlichen in Tab.2 aufgeführten IR-Absorptionen stehen mit dieser Struktur im Einklang.

h) $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$: Das PMR-Spektrum dieser Verbindung enthält zwei Signale, die in einem Intensitätsverhältnis von 5:4 zueinander stehen. Das Signal bei τ = 6,1 mit der Intensität 5 muß den Protonen des symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden. Für den C_8H_8-Liganden bleibt somit nur ein Singulett bei τ =6,3 übrig. Im Gegensatz zu der Verbindung $C_8H_8CoC_5H_5$, deren Spektrum wir mit dem des Doppelsandwich-Komplexes vergleichen wollen, sind also alle Protonen am Achtring gleichwertig geworden. Diesen Effekt würde eine Struktur wie IX vollkommen erklären. Im Vergleich zu $C_8H_8CoC_5H_5$, erhält man aber Verschiebungen, die nicht mit dieser Deutung übereinstimmen. Es sind dies:
a) eine Verschiebung des Cyclopentadienyl-Signals nach höheren Feldern und
b) eine Verschiebung der Resonanz der π-gebundenen Doppelbindungsprotonen nach tieferen Feldern.

Werden auch die übrigen zwei Doppelbindungen an ein Metall gebunden, so sollte man für die Protonen des C_8H_8-Liganden eine Verschiebung nach höheren Feldern erwarten. Durch die Annäherung des zweiten Metallatomes, werden die vorhandenen Protonen nämlich wesentlich stärker abgeschirmt. Außerdem werden die restlichen π-Elektronen, die einen paramagnetischen Beitrag zur Abschirmung geliefert haben, abgezogen. Der "chemical shift" in umgekehrter Richtung kann also nur mit einer symmetrischen und eventuell ebenen Lage des C_8H_8-Liganden erklärt werden. Auch die Zunahme der Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen spricht

für die Bildung einer sehr symmetrischen Doppelsandwich-Struktur. Unterstützt wir dieser Befung durch die Zahl und Lage der beobachteten IR-Signale. Nach Berücksichtigung der Banden bei 3086, 1416, 1111, 1014, 993, 836, 799, 456, und 347/cm, die dem C_5H_5-System zugeordnet werden, sind nur noch wenige Absorptionen zu beobachten. Die Banden bei 2976, 1435, 1079, 898 und 708/cm sollten dann dem C_8H_8-Liganden angehören. Die niedrige Zahl, das Fehlen einer freien ungebundenen C=C-Bindungs-Valenz-Frequenz und vor allem das Auftreten nur einer deutlichen ν_{CH}, weisen auf einen ebenen acht- oder eventuell vierzählig-symmetrischen Liganden hin. Eine weitere sinnvolle Annahme, die der Struktur IX entspräche, würde im Gegensatz zu 4 oder 8, 15 infrarotaktive Normalschwingungen fordern. Die Me-C_8H_8-Deformations- und Valenzfrequenzen dürften bei 384 und 293/cm liegen. Die bei der Diskussion der PMR-Ergebnisse angenommene Vierfach-Kegelstruktur kann mit den Daten des IR-Spektrums bewiesen werden. Der mittlere Ring ist dabei vermutlich eben angeordnet. Eine Struktur VIII, wie sie vor kurzem für das $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, kann auf jeden Fall nach unseren Messungen ausgeschlossen werden. Dies geht auch schon eindeutig aus der Zahl der PMR-Signale hervor. Bei einem solchen Molekül sollten mindestens drei Linien erscheinen.

i) $C_8H_8\ RhCl_2$: Kürzlich wurden für einen weiteren Cyclooctatetraen-Komplex der angeführten Zusammensetzung in CS_2-Lösung zwei Protonensignale bei τ= 4,3 und 5,8 beschrieben[34]. Aus allem was bisher aus den Kernresonanzspektren zu schließen war, kann nur Struktur II für diesen Komplex vorliegen.

5. Zusammenfassung.

Wie auch die vorliegende Untersuchung zeigt, ist von nur wenigen Olefin-Liganden in π-Komplexen eine solche Vielfalt an Strukturen oder Bindungstypen bekannt wie vom Cyclooctatetraen.

Während im $K_2C_8H_8$ völlig sicher und bei $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$, $C_8H_8PdCl_2$ und $C_8H_8PtJ_2$ wahrscheinlich planarer Bau anzunehmen ist, tritt neben der Sesselform im $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ in den restlichen untersuchten Verbindungen die Wannenform auf. Es liegt bei $C_8H_8CoC_5H_5$, $[C_8H_8RhCl]_2$, sowie bei der nur IR-spektroskopisch bearbeiteten

Verbindung $C_8H_8(CuCl)_2$ eine π-Bindung an 1.5-ständige C=C-Bindungen, bei den Komplexen des Ag, Pd, Pt, Fe und $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ dagegen eine solche an das gesamte, teilweise delokalisierte -Elektronensystem des Achtringes vor.

Überraschenderweise gelten dabei bisher geläufige komplexchemische Betrachtungsweisen, wie z.B. die Annahme gleichartiger Bindungen in einer isoelektronischen Reihe (Fe^0, Co^I und Pd^{II}), nicht mehr. Dagegen läßt sich rein formal aus den kovalenten Radien[35] metallischer Einfachbindungen eine auffällige Regelmäßigkeit erkennen. Nimmt man die nachstehenden Werte für diese Radien der Zentralmetalle unserer COT-Komplexe, so zeigt sich, daß bei Werten $r_{kov.} >$ 1.28 Å stets das gesamte delokalisierte π-Elektronensystem des Cyclooctatetraens an der Komplexbindung merklichen Anteil hat, während bei den Zentralmetallen mit $r_{kov.} <$ 1.26 Å diese Bindung an vorwiegend lokalisierte C=C-Bindungen erfolgt.

Tab.5 Kovalente Radien verschiedener metallischer Einfachbindungen.

Fe	Co	(Ni)	Cu
1.165	1.162	1.154	1.173
(Ru)	Rh	Pd	Ag
1.246	1.252	1.283	1.339
(Os)	(Ir)	Pt	(Au)
1.260	1.265	1.295	1.336

Für die wegen ihrer Labilität noch nicht in reiner Form vermessene $AuCl_3$-Verbindung des C_8H_8 sollte ein dem $C_8H_8AgNO_3$ ähnliche, für eine Ni^{II}- Verbindung dagegen eine Struktur II gefunden werden. Nimmt man weiterhin in den C_8H_8- Komplexen des Pd^{II} und Pt sowie Ag^I, ebenso diejenigen von Co^I und Fe^0 die Beteiligung von 8 bzw. 4 π-Elektronen an der Metall-Ligand-Bindung an, so lassen sich stets abgeschlossene 18er- oder 32er-Schalen erzielen. Das Prinzip der möglichst weitgehenden Schalenauffüllung scheint also bei diesen Verbindungen eine bedeutendere Rolle zu spielen, als die Beibehaltung der gewohnten Koordinationszahlen der Zentralmetalle. Andernfalls müßte z.B. für Pd^{II} und Pt^{II} hier die Koordinationszahl 6 bei monomerer Struktur angenommen werden.

6. Darstellung der Substanzen.

a) C_8H_8: Technisches Cyclooctatetraen wurde von polymeren Beimengungen abdestilliert und über die Silbernitratverbindung[14] gereinigt. Die Anwesenheit von Styrol wurde an Hand des Fehlens der IR-Bande bei 909/cm überprüft.

b) $(C_8H_8)^{2-}$: Wie wir heute wissen, wurde bereits früher[36] dieses Dianion dargestellt. Die Isolierung des Salzes aus seinen Lösungen gelang uns jedoch zum erstenmal. Dabei wurde durch Umsetzung von Kalium mit Cyclooctatetraen im Molverhältnis 2:1 in einer Lösung von Tetrahydrofuran nach einer Reaktionsdauer von 4-5 Stunden und einer Temperatur, die 0°C nicht übersteigen soll, ein Tetrahydrofuranat dieser Verbindung der Formel $K_2C_8H_8 \cdot THF$ erhalten. Es war nicht möglich, die großen, schwach gelben, prismatischen Kristalle, die beim Einengen der THF-Lösung ausfallen, zu isolieren, da sie nur in einer THF-Atmosphäre haltbar sind. Es gelang auch nicht, durch Umfällen mit Pentan eine ätherfreie Verbindung zu erhalten. Da kurze Zeit nach diesen ersten Versuchen in flüßigem Ammoniak eine ätherfreie Verbindung isoliert werden konnte, sei hier auf die näheren Umstände der Darstellung in THF nicht weiter eingegangen.
Beim Arbeiten in flüßigem Ammoniak setzt sich nämlich C_8H_8 mit Kalium quantitativ zu $K_2C_8H_8$ um, das dann solvatfrei isoliert werden kann.

Dazu läßt man einer Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak unter Rühren frisch gereinigtes C_8H_8 zutropfen, bis die blaue Farbe der Kaliumlösung eben verschwindet. Der Umschlagspunkt entspricht exakt der Umsetzung von einem Mol C_8H_8 mit zwei Grammatomen Kalium. Der Kolbeninhalt hat sich dann orange-gelb gefärbt. Über ein Überdruckventil läßt man den Ammoniak verdunsten, wobei wie stets peinlichster Luftausschluß gewährleistet sein muß. Das im Kolben zurückbleibende höchstens schwach gelblich gefärbte Pulver ist extrem luftempfindlich. Die Analysen werden dadurch außerordentlich schwierig. So tritt etwa schon beim Zutritt von Spuren von Sauerstoff mit scharfem Knall heftige Explosion ein. Da aber die Kaliumwerte aller noch möglichen Reaktionsprodukte wesentlich tiefer als bei diesem

Salz liegen würden, darf man in Verbindung mit den Ergebnissen der physikalischen Messung die Zusammensetzung $K_2C_8H_8$ als gesichert betrachten. Zudem kommen die gefundenen Analysenwerte bei Berücksichtigung der Schwierigkeiten einer solchen Analyse dem berechneten Kaliumgehalt von 42,87 % recht nahe. Das weiße, das auch beim Lagern unter N_2 oder Argon langsam braun wird, ist in flüssigem Ammoniak, Tetrahydrofuran und Äther gut löslich. Die Lösungen, die eine gelbe Farbe besitzen, wirken stark reduzierend und zersetzend beim Stehenlassen an der Luft. Elektrolytisch lassen sich die Ionen wieder abscheiden, entsprechend dem Befund früherer polarographischer Untersuchungen[37], die die Reduktion des Cyclooctatetraens als Zwei-Elektronen-Übergang erwiesen.

c. $C_8H_8AgNO_3$: wurde nach l.c.[14] dargestellt. Der Komplex ist in Benzonitril und Dimethylsulfoxyd löslich.

d. $C_8H_8PdCl_2$: Über die Benzonitrilverbindung des $PdCl_2$ wurde der feinkristallin orangefarbene Komplex isoliert. Es ist in $CHCl_3$ gut, in Benzol mäßig und in Petroläther unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Ber. C 34,07% H 2,84%
Gef. C 34,19% H 2,84%

e. $C_8H_8PtJ_2$, f. $C_8H_8Fe(CO)_3$ und g. $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ wurden nach den entsprechenden Literaturangaben dargestellt[15)31)18)38]. Sie waren innerhalb der Fehlergrenzen analysenrein. Beim $C_8H_8Fe(CO)_3$ tritt eine bisher nicht beschriebene langsame Zersetzung ein, wenn man die erhaltenen Kristalle längere Zeit an der Luft stehen läßt[39]. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich nach kurzer Zeit, daß unter Beibehaltung der Kristallform die ursprünglich rotbraune Farbe auf einem immer kleiner werdenden Kern beschränkt, der Rest des Kristalls jedoch hellbraun ist. Deswegen wurden immer nur frisch sublimierte Proben für die Messungen verwendet.

h. $C_8H_8CoC_5H_5$: Die vor kurzem beschriebene Umsetzung von Cyclooctatetraen mit $Co(CO)_2C_5H_5$[33] ergab unter zusätzlicher Anwendung von UV-Bestrahlung in guter Ausbeute die beschriebenen rotbraunen, bei 80°C schmelzenden Kristalle. Die Analyse ergab:

Gef. C 68,66 % H 5,72 %
Ber. C 68,42 % H 5,74 %

i. $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$: Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man die gleiche Umsetzung wie unter h.) beschrieben. Bei der anschließenden Sublimation beobachtet man, nachdem alles $C_8H_8CoC_5H_5$ bei einer Sublimationstemperatur von ungefähr 80°C abgetrennt ist, das Auftreten einer größeren Menge rotbrauner Kristalle, wenn man die Temperatur weiter bis auf 135°C erhöht.

Die Unterschiede in der Sublimationstemperatur waren so charakteristisch, daß es sich nur um zwei verschiedene Substanzen handeln konnte. Der neu erhaltene Komplex hat keinen Schmelzpunkt mehr; ab ungefähr 140° tritt Zersetzung ein. Er ist relativ luftbeständig und in organischen Medien mit tief-roter Farbe löslich im Gegensatz zu $C_8H_8CoC_5H_5$, das sich immer mit brauner Farbe löst. Nach den erhaltenen Analysen, sowie dem gefundenen Molgewicht, kann die Existenz dieses Komplexes als gesichert angesehen werden.

Ber. C 61,38 % H 5,15 %
Gef. C 61,78 % H 5,13 %

II. Zur Struktur des Komplexes $Co_2C_{25}H_{24}$.

Seit der Darstellung eines Kobaltkomplexes der nunmehr gesicherten Summenformel $Co_2C_{25}H_{24}$[40] wurden verschiedene Strukturen vorgeschlagen, die jedoch teils den gemessenen physikalisch-chemischen, teils den chemischen Eigenschaften der Verbindung nicht ohne weiteres gerecht wurden. Als daher kürzlich trotz des früher beobachteten Paramagnetismus der Substanz in Benzol-Lösung die Aufnahme eines protonenmagnetischen Reosonanz-Spektrums gelang, war die Möglichkeit gegeben, die bislang gemachten Strukturvorschläge zu überprüfen[41]. Eine vorläufige, nur zweidimensionale Röntgenstrukturanalyse[42] war dabei keine wesentliche Hilfe. Ein außergewöhnlich großer Abstand des "mittleren" Kohlenstoff-Fünfringes zu den beiden "sandwich"-Gruppen wurde jedoch eindeutig daraus erwiesen.

1. PMR-Spektren.

Das PMR-Spektrum der Verbindung ist jedoch so linienreich und vielfältig aufgespalten, daß genaue Zuordnungen nur bei einem Vergleich mit den Spektren ähnlich gebauter Verbindungen möglich sind. Es standen uns dazu neben den PMR-Spektren einiger Ver-

bindungen des Typs $C_5H_5CoC_5H_5R$ 45, auch die neuerdings zugängliche Verbindung mit R = -Indenyl zur Verfügung. Da die Deutung ihres PMR-Spektrums am meisten zur Sicherung der Zuordnungen für $Co_2C_{25}H_{24}$ beitrug, sei sie zunächst behandelt.

a) (Indenyl-π-cyclopentadien)-Co-π-cyclopentadienyl

Die von dieser Verbindung erhaltenen Signale erscheinen in sechs Gruppen. In den Spalten 3 und 5 der Tab. 6 sind deren Intensität und Feinstruktur angegeben; die Bezeichnung erfolgte nach Abb. 9.

Die Substanz wurde in Benzol-und Schwefelkohlenstoff-Lösung vermessen. Die τ-Werte sind auf einen äußeren Standard bezogen. Sie können also in ihrem Absolutwert schwanken. Die einzelnen "chemical shifts" sind jedoch gegeneinander auf 0,2 Hertz genau.

Tab. 6

τ-Wert in Benzol	τ-Wert in CS_2	Intensität	Zuordnung	Struktur
7.65	7.1	4	$H_F + H_G$	Unsym.Multipl.
6.72	6.5	1	H_E	Quartett
5.94	5.3	5	H_D	Singulett
5.44	4.87	2	H_C	Triplett
4.91	4.5	1	H_B	Quartett
von Benzol überdeckt	2.98	4	H_A	Symm.Multiplett

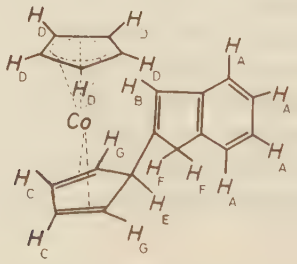


Abb. 9

Gemäß Abbildung 9 sollten neben einem scharfen Signal mit Intensität 5 (H_D), vier aromatische Protonen (H_A) und ein olefinisches auftreten. In der olefinischen Gegend des Spektrums sollte man weiterhin die Protonen H_C erwarten, während die restlichen Protonen paarweise oder einzeln erst bei höheren Feldern zu beobachten sein werden. Die Zuordnungen seien nachstehend im einzelnen begründet:

H_A: Die Lage und Form dieses Multipletts der Intensität 4 entspricht den an o-disubstituierten Benzolen beobachteten Verhältnissen. Die Zuordnung wird noch zusätzlich durch die Struktur dieser Linie unterstützt. Man erkennt, daß es sich um ein A_2B_2-System handeln muß, wobei $0 \leqslant J_{AA} < J_{BB}$ ist. Es lassen sich nach der Methode einer vollständigen Analyse nach Pople, Bernstein und Schneider folgende Parameter errechnen.

$$N = (J' + J) = 10 \text{ Hz} \quad J_{AB} = 8.4 \text{ Hz} \quad J_{AB}' = 1.6 \text{ Hz}$$

Sie entsprechen ganz denjenigen, die ein solches System charakterisieren.

H_B: Überraschenderweise findet sich für olefinische Protonen am Fünfring des Indens nur die Intensität 1. Entsprechend der Reaktion eines Indenyl-Anions mit dem restlichen Komplex wäre wohl zunächst eine Addition des "sandwich"-Substituenten unter Ausbildung eines sp^3-Kohlenstoffatoms in der 1-Stellung zu erwarten. Dann müssten ein aufgespaltenes Signal der Intensität 2 oder zwei sehr nahe beieinanderliegende Signale mit jeweils Intensität 1 in diesem Bereich zu erkennen sein. Das einzelne Proton kann jedoch nur der 3-Stellung im Inden zugeordnet werden. Die Indenyl-Gruppe scheint also in 2-Stellung im Fünfring zu addieren und sich durch eine anschließende Hydridion-Umlagerung zu stabilisieren.

H_C: Das Triplett, dessen mittlere Linie verhältnismäßig breit ist, findet sich in allen Komplexen, in denen ein Cyclopentadien-Ring an ein Metall π-gebunden ist. Es ist ein sehr einfacher Fall eines A_2X_2-Systems. Aus dem Abstand der beiden äußeren Linien erhält man den Wert für $(J_{AA} + J_{AX}') = 4$ Hz. Leider kann man das Signal der Kerne X des A_2X_2-Spektrums nicht beobachten, da diese Linien noch mit dem Proton H_G aufspalten. Außerdem fallen die X-Linien mit der Bande der Protonen H_F zusammen.

H_D: Die Zuordnung dieser einzelnen scharfen Linie gelingt ohne weiteres. Intensität, Lage und Gestalt sprechen eindeutig für die Protonen des symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden.

H_E: Die Substitution des endo-Wasserstoffes des Cyclopentadienrings gegen eine "aromatische" Gruppe hat für den exo-Wasserstoff eine Verschiebung nach tieferen Feldern zur Folge. Diese Verschiebung hat ungefähr dieselbe Größenordnung, wie sie bei der Substitution durch elektronegative Reste, wie z.B. $-CHCl_2$ oder CCl_3 auch auftritt. Die Feinstruktur dieser Linie deutet an, daß noch eine geringe Kopplung mit dem Proton H_B wirksam ist.

H_F und H_G: Die unregelmäßige Struktur dieser Linie legt schon die Vermutung nahe, daß an dieser Stelle zwei verschiedene Signale zusammenfallen. Der gemessene τ-Wert, sowie die Intensität 4 begründen die Zuordnung.

b) "$Co_2C_{25}H_{24}$"

Vermessen wurde eine Lösung des Komplexes in Schwefelkohlenstoff. Die in Tabelle 7 angegebenen τ-Werte sind auch in diesem Fall auf einen äußeren Standard bezogen. Die Bezeichnung der einzelnen Protonen folgt aus Abbildung 10. Die gemessenen "chemical shifts", sowie die Intensität der Linien sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 7

τ-Wert in CS_2	Int.	Zuordn.	Struktur
4,8	4	H_A	Triplett
4,8	1	H_B	verdeckt
4,92	1	H_C	Triplett
5,27	10	H_D	Singulett
6,50	2	H_E	Kompl. Multipl.
7,[illegible]	4	H_F	Triplett+Feinstr.
7,31	2	H_G	Quartett

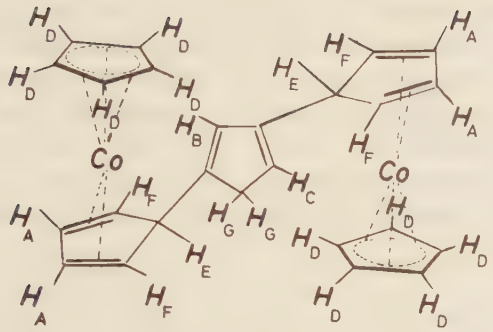


Abb. 10

Ein Vergleich mit dem Spektrum des Indenylderivates läßt erkennen, daß in beiden Spektren Banden, die eine bestimmte Struktur besitzen, fast wieder bei demselben τ-Wert erscheinen. Es sind dies die Linien bei τ = 4.8, τ=5.27, τ= 6,50 und τ=7,81. Diese vier Signale, die in beiden Fällen auch in der Intensität übereinstimmen, müssen den Protonen des (π-Cyclopentadienyl-Kobalt-π-cyclopentadien)-Restes zugeordnet werden. Bis auf die Verschiebung des Signals bei 6,50 sind diese Banden auch in allen anderen derartigen Komplexen enthalten und können aus diesem Grund eindeutig identifiziert werden.

Das Problem beschränkt sich also im wesentlichen auf eine Strukturbestimmung des Verbindungsstückes zwischen diesen beiden Resten.
Dabei kann zunächst mit Hilfe der Integration eine wichtige Entscheidung gefällt werden. Es ergibt sich nämlich für die Summe aller im Molekül enthaltenen Protonen die Zahl 24.

Weitere Hinweise auf die Struktur des mittleren Ringes erhält man aus den Signalen im olefinischen Bereich des Spektrums. Die den Protonen H_A zugeordnete Bande hat eine Intensität 5, überlagert also ein einzelnes Proton, das dem mittleren Ring

angehören muß. Das zweite olefinische Signal, das diesem Ring zugeordnet wird, erhält man bei einem τ-Wert von 4,92 mit der Intensität 1. Mit den zwei aliphatischen Protonen H_G zusammen, erhält man also drei verschiedene Signale mit einer Gesamtintensität von 4, wobei die beiden olefinischen Protonen verschieden sein müssen, da sie durch einen "chemical-shift" voneinander getrennt sind. Es kommen für den mittleren Ring damit nur die in Abbildung 11 gegebenen Strukturen in Frage, wobei R den π-cyclopentadienyl-Co-cyclopentadien-Rest bezeichnet

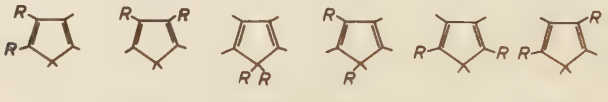


Abb. 11

Von diesen Strukturen können einige auf Grund des beobachteten Protonenresonanzspektrums ausgeschlossen werden. Und zwar besitzen II und V eine Symmetrieebene senkrecht zur Ebene des Ringes, wodurch die olefinischen Protonen identisch werden, und auch die Methylenwasserstoffe gleiche Abschirmungskonstanten besitzen müßten, was nach dem Kernresonanzspektrum auszuschliessen ist. Das Signal der Methylenwasserstoffe im Falle II könnte nur ein Triplett, für die Struktur V nur ein Singulett sein. Tatsächlich wird ein Quartett beobachtet.
Die Strukturen III, IV und alle anderen an der Methylengruppe substituierten Derivate, weisen nicht die gefundenen Intensitäten der olefinischen und aliphatischen Wasserstoffatome auf. Der mittlere Ring kann also nur unsymmetrische Strukturen I oder VI besitzen. Von diesen beiden kann Struktur I aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden. Wie man am Modell leicht erkennen kann, würde nämlich mindestens eines der Protonen des Ringes so nahe am Metall stehen und mit diesem in Wechselwirkung treten, daß es eine erhebliche Verschiebung nach höheren Feldern erfahren würde. Dies ist aber, wie wir gesehen haben,

nicht der Fall. Somit bleibt allein Struktur VI zur zwanglosen Deutung der Struktur des mittleren Ringes.

2. IR- und UV-Spektren von $Co_2C_{25}H_{24}$

Zur zusätzlichen Sicherung der erhaltenen Ergebnisse wurden auch die IR- und UV-Spektren der Verbindung $Co_2C_{25}H_{24}$ herangezogen.

a. IR-Spektrum:

Die Spektren wurden unter den Bedingungen wie im Abschnitt I,2 beschrieben, erhalten.

Es finden sich folgende Banden:

Im CS_2-Lösung: 3089m, 3075sh, 3054s, 2916sh, 2888s;

In polykristalliner Probe: 3073m, 3042s, 2909sh, 2899sh, 2888s, 1795swsh, 1783w, 1707sw, 1623sw, 1600m, 1421w sh, 1407m, 1370ms, 1344m, 1258m, 1245m, 1241sw, 1191ms, 1156m, 1105s, 1068s, 1038ms, 1034sh, 1006s, 993s, 948s, 903w sh, 891s, 853ms, 838w, 801ss, 779sh, 736s, 703ms, 686w, 678w, 623m, 614m, 592m, 577m, 533s, 515ss, 484ss, 435s, 413ss.

In Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum wird die für endo-Protonen von Komplexen π-C_5H_5Me π-C_5H_6 43) 44) typische CH-Valenzschwingung bei ca. 2750/cm nicht beobachtet. Im ν_{CH}-Bereich ordnen wir Banden bei 2916 und 2899/cm in CS_2 bzw. KBr den exo-Wasserstoffen an den "Methylen-C-Atomen" der π-gebundenen Cyclopentadiene, die zwei starken Absorptionen bei 3075 und 3042/cm in CS_2 bzw. KBr den Cyclopentadienylwasserstoffen und die Schwingungen bei 3089 und 2888 bzw. 3073 und 2888/cm den olefinischen und methylenischen Protonen des mittleren Ringes zu. Damit passen sich die CH-Valenzschwingungen dem Bild an, das man sich für die aus dem NMR-Spektrum abgeleitete Struktur zu machen hat. Die Absorption bei 1600/cm wird ferner der konjugierten C=C-Valenzfrequenz zugeordnet, die schwache Bande bei 1412/cm der π-gebundenen, konjugierten C=C-Bindung im substituierten Cyclopentadien. Durch die Frequenzen bei 1407, 1105, 1006, 993 und 801/cm läßt sich das an Kobalt gebundene, symmetrisierte Cyclopentadienyl-System eindeutig nachweisen.

b UV-Spektren

In einer bemerkenswerten Ähnlichkeit der UV- und sichtbaren Absorptionsspektren des $Co_2C_{25}H_{24}$ und Komplexen $C_5H_5CoC_5H_5R$ - mit R = -H,-CCl_3,-D und -Indenyl - kommt das Ergebnis der PMR-Untersuchung zum Ausdruck, daß der untersuchte Komplex mit R = -Cyclopentadienyl in die obige Reihe eingestuft werden kann. In allen diesen Komplexen ist der für die Farbe der Verbindung maßgebende Baustein - Co $(C_5H_5)_2$ enthalten. Die UV-Spektren dieser Verbindungen seien in Tabelle 8 angeführt.

Tab. 8 Absorptionsspektren im UV und sichtbaren Bereich

$Co_2C_{25}H_{24}$	$C_5H_5CoC_5H_6$[43]	$C_5H_5CoC_5H_5D$[43]	$C_5H_5CoC_5H_5CCl_3$[43]	C_5H_5-$CoC_5H_5C_9H_7$
268.5(4.52)	263.8(5,25)	264.7(5.31)	272.5(5.12)	266(4.26)
330 (3.56)	327 (3.92)	328 (3.94)	331 (4.24)	328 (3.13)
390 (3.17)	397 (3.72)	398 (2.62)	400 (4,0)	390(2.76)
505 (2.44)	--------	-------	--------	505(2.90)

Die Struktur des Komplexes $Co_2C_{25}H_{24}$ kann in Anbetracht dieser Untersuchungen als gesichert angesehen werden.

III. PMR-Untersuchungen an $AgNO_3$-Cyclobutadien.

Vor kurzem gelang es erstmals einen π-Komplex eines Übergangsmetalls mit dem Cyclobutadiensystem darzustellen[45]. Die Struktur $C_4(C_6H_5)_4 \cdot Fe(CO)_3$, die für diesen Komplex vorgeschlagen wurde, konnte später bestätigt werden. Weiterhin gelang es wenig später, die Komplexe $C_4(CH_3)_4 \cdot NiCl_2$[46], $C_4H_4AgNO_3$[47], $C_4(C_6H_5)_4 \cdot PdCl_2$[48] und $C_4(C_6H_5)_4 \cdot NiBr_2$[49] zu isolieren.

Eine eindeutige Strukturbestimmung liegt bisher nur von dem oben erwähnten Eisencarbonyl-Komplex des Tetraphenylcyclobutadiens, sowie vom $C_4(CH_3)_4NiCl_2 \cdot C_6H_6$ vor[50][51]. Die Struktur der anderen Komplexe, vor allem des Silbernitratkomplexes des unsubstituierten Cyclobutadiens, konnten so von verschiedenen Seiten immer wieder in Frage gestellt werden. Von allen bisher bekannten Verbindungen ist aber gerade dieser Komplex des unsubstituierten Cyclobutadiens für PMR-Messungen interessant. Man erhält für ihn ein einfaches Spektrum von Protonen, die

Aussagen über die elektronischen Zustände im C-C-Gerüst deswegen gestattet, weil sie im Gegensatz zu den sonstigen bekannten Komplexen des Cyclobutadiens unmittelbar an die C-Atome des Ringes gebunden sind. Sie selbst üben dabei praktisch keinen Einfluß auf den Ring aus.

Dagegen erhält man im Falle der Tetraphenylverbindungen von den Protonen der Phenylgruppen vielfältig aufgespaltene Signale. Es ist deshalb nicht möglich Verschiebungen der Resonanz dieser Gruppen sicher zu erkennen, da eine vollständige Analyse solcher Systeme zu kompliziert ist. Man kann im Falle der Phenylverbindungen allein aus dem PMR-Spektrum noch nicht einmal genau festlegen, ob die vier Phenylgruppen tatsächlich chemisch identisch sind. Bei dem Komplex des Tetramethylcyclobutadiens[52] findet sich zwar für die Methylgruppe bei freier Drehbarkeit um die CH_3-R Einfachbindung ein außerordentlich scharfes Signal, sodaß man chemische Verschiebungen der Methylgruppen untereinander sofort feststellen könnte. Von den wirklichen elektronischen Verhältnissen in der Nähe der Ring-C-Atome des Cyclobutadiensystems ist allerdings der shift der Methylgruppe unbeeinflußt, denn das Signal der Methylprotonen ist gegenüber Veränderungen an dem C-Atom, an das die Methylgruppe gebunden ist, relativ unempfindlich.

Daher seien im folgenden die PMR-spektroskopischen Untersuchungen beschrieben, die für $C_4H_4.AgNO_3$ zur Klärung der Ligandenstruktur führten. Der Komplex ist, wegen seiner Zersetzlichkeit in den üblichen Lösungsmitteln, nur in einer gesättigten wäßrigen Silberperchlorat-Lösung einer PMR-Messung zugänglich. Selbst wenn man zum Herstellen der Lösung deuteriertes Wasser verwendet, findet man ein merkliches Wasser-Protonen-Signal, da das Silberperchlorat selbst schon hygroskopisch ist, das verwendete D_2O aber noch o,2 - o,5 % H_2O enthält. Die Absorption kann somit im Verhältnis zu einer Aufnahme in H_2O-Lösung klein gehalten, jedoch nicht vollständig vermieden werden. Enthält das Perchlorat auch noch freie Perchlorsäure als Verunreinigung, so zersetzt sich der Komplex selbst in gesättigter $AgClO_4$-Lösung rasch offenbar unter Oxydation.

Das für den unzersetzten Komplex erhaltene Spektrum zeigt, abge-

sehen vom Protonen-Signal des Wassers, nur eine Linie ohne jegliche Aufspaltung. Wie später gezeigt wird, läßt sich mit großer Sicherheit ausschließen, daß eine weitere Absorption vom Signal des H_2O verdeckt wird. Ob eine Linie an der Stelle überhaupt möglich ist, sollte man ferner aus den möglichen Strukturen abschätzen können. Nach der Elementaranalyse kommen als Liganden des $AgNO_3$-Komplexes vor allem Moleküle in Betracht, die das "Vielfache von C_4H_4" darstellen, nämlich:

1.) monomeres Cyclobutadien, C_4H_4 und
2.) dimeres Cyclobutadien, C_8H_8.

Dabei könnte a) ein normales Cyclooctatetraen oder
b) ein damit isomeres Tricyclo-[0,2,4,$0^{2,5}$]-octadien-3,7
vorliegen,wie in Abb.12 dargestellt.

Abb.12

Für 1) und 2a) ist dann nur ein Protonensignal zu erwarten, für 2b) müßten zwei gleichstarke Absorptionen gefunden werden.
Da sich aus dem "$C_4H_4 \cdot AgNO_3$" durch Behandlung mit wäßriger NaCl-Lösung, ein Kohlenwasserstoff "C_8H_8" freisetzen läßt, lag es zunächst nahe, diesen auch als Komplexliganden anzunehmen. Für die PMR-Messung dieser Verbindung bietet sich als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff an, der kein eigenes PMR-Signal ergibt. Das Spektrum der erhaltenen Lösung besteht aus zwei Signalen, bei τ-Werten von 4,0 und 6, 85. Sie sind durch eine chemische Verschiebung voneinander getrennt. Man erhält ferner noch zwei

wesentlich schwächere Signale, die aber, nach ihrer Intensität zu urteilen, bei der Polymerisation entstehenden Nebenprodukten zugeschrieben werden müssen. Die beiden erhaltenen starken Linien zeigen bei einer Halbwertsbreite von ~ zwei Hertz keinerlei Aufspaltung. Ihrer Lage nach können sie nur tertiären bzw. olefinischen Protonen zugeordnet werden. Die fehlende Aufspaltung macht einen Vierring, etwa wie beim Buten, wahrscheinlich. Ein Vergleich mit ähnlichen Spektren bestätigt diese Vermutung. So hat z.B. Cyclobuten die entsprechenden Signale bei τ = 7,46 und 4,03, ebenfalls als Singuletts.[53] Somit kann es sich nach den beobachteten PMR-Spektrum nur um das Tricyclo-[0,2,4,$0^{2,5}$]-octadien-3,7 handeln.

Bei der Komplexbildung werden allgemein Protonen, die einen Abstand von 2-3 Å vom Metall besitzen, stark abgeschirmt, erhalten also eine wesentliche Verschiebung nach höheren Feldern. Durch die Bindung der π-Elektronen einer Doppelbindung durch das Metall, wird außerdem die π-Elektronendichte der C=C-Bindung in Richtung auf das Metall verschoben. In einem übertragenen Sinn kann man sogar von einem Abzug von π-Elektronen von den C=C-Bindungen bei der Komplexbildung sprechen. Die Signale eines Kohlenwasserstoffs können im Komplex im Vergleich zum freien Olefin folglich nur nach höheren Feldern verschoben sein. Wenn tatsächlich das Tricyclo-[0,2,4,$0^{2,5}$]-octadien-3,7 als Ligand fungieren würde, müßte man ein Spektrum mit zwei Signalen auf der höheren Feldseite des Wassers erhalten. Beobachtet wird aber ein einzelnes Signal, das bei tieferen Feldern liegt (τ = 2,7), was nur durch eine wesentliche strukturelle Änderung des Liganden erklärt werden kann.

Für eine solche Änderung des Moleküls, die allgemein eine Verschiebung nach tieferen Feldern verursacht, kommen in diesem Fall - es kann sich ja nur um eine Strukturisomerie handeln, da gesicherte Analysen des Komplexes vorliegen- folgende Möglichkeiten in Frage:

a) Es kann ein Ring mit konjugierten Doppelbindungen gebildet werden, der auf Grund seines Ringstromes eine Verschiebung nach tieferen Feldern erfährt.[23]

b) Möglicherweise wird ein kleiner, gespannter Ring ausgebildet, wobei alle Protonen gleiche Abschirmung erhalten würden. Handelt es sich ferner um ein Cycloolefin, so wäre eine Verschiebung nach

tieferen Feldern gegeben.
c) Eine Delokalisierung aller im System enthaltenen Protonen, womit das einzelne Signal erklärt werden könnte, mit einer zusätzlichen positiven Ladung etwa wie im Tropyliumion.

Diese Bedingungen werden aber nur von der Struktur des Liganden als Cyclo-Butadien erfüllt. In diesem Fall erhält man einen erheblichen "shift" nach tieferen Feldern, wie in allen kleinen und ähnlich symmetrisch gebauten Ringen[53]. Außerdem erhält man zusätzlich einen Ringstrom. Die Annahme einer positiven Ladung ist nicht mehr notwendig, da die genannten Effekte allein einen so tiefen "shift" vollkommen erklären.

Es gelingt also in diesem Falle mit Hilfe des PMR-Spektrums die Struktur des Komplexliganden als Cyclobutadien zu beweisen. Der Strukturvorschlag für diese Verbindung sei in Abb. 13 dargestellt.

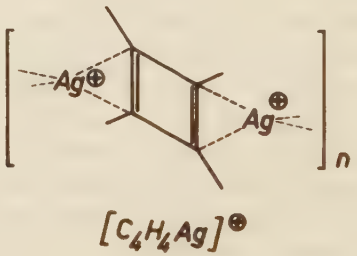


Abb.13

IV. Vollständige Analyse der PMR-Spektren einiger Butadien und Norbornadienkomplexe.

Wie bereits festgestellt, kann man allein aus der Größe der chemischen Verschiebung zwischen zwei bestimmten Protonen wesentliche, die Struktur einer Verbindung betreffende Rückschlüsse ziehen. Dies gelingt jedoch nur, wenn man, wie es bei einem Vergleich sehr ähnlicher Verbindungen möglich ist, nur wenige, die Elektronenhülle ändernde, molekulare Eigenschaften

variiert. Bei der Komplexbildung aus einem olefinischen Kohlenwasserstoff und einem Übergangsmetall wird jedoch das gesamte Elektronengerüst der beiden Partner derartige Veränderung erfahren, daß die beobachtete Verschiebung bestimmter Protonen nicht mehr einer definierten Ursache zuzuschreiben ist. Um jedoch Vorhersagen über die erwarteten Verschiebungen bei der Komplexbildung zu ermöglichen, die für die Deutung der Spektren metallorganischer Verbindungen notwendig sind, müssen eindeutige Aussagen zu erhalten sein. Diese stehen durch die Beobachtung der Veränderung des zweiten Parameters zur Verfügung, der aus den Spektren errechnet werden kann, nämlich der Kopplungskonstanten.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Momenten der Protonen, deren Größe durch die Kopplungskonstante ausgedrückt wird, wird nur mit Hilfe der Bindungselektronen übertragen. Die Kopplung zwischen zwei Protonen wird also nicht von der Abschirmung dieser Kerne durch alle benachbarten Elektronen, sondern nur von den bei der Bindung beanspruchten Elektronen abhängig sein. Diese Abhängigkeit von der Bindungsstärke, sowie dem Hybridisierungsgrad der beteiligten Atome, kann für die Kohlenwasserstoffe in folgenden einfachen Regeln ausgedrückt werden:
1. Die Größe der Kopplung zwischen zwei Protonen, die über mehrere Bindungsabstände wirkt, ist direkt proportional dem Bindungsgrad und indirekt proportional der Zahl der Bindungen, die die entsprechenden Protonen voneinander trennen.
2. Für geminale Protonen hängt die Kopplungskonstante nahezu linear von dem CH-Bindungswinkel zwischen ihnen ab. Die theoretisch mit Hilfe der "valence-bond-Methode" berechneten Kopplungskonstanten konnten mit nur geringer Abänderung bestätigt werden[54)55)].
3. Die Protonen an benachbarten C-Atomen sind durch eine Kopplung verbunden, die von dem digonalen Winkel zwischen den beiden CH-Bindungen abhängig ist.[56)]

Da die Kopplung nur von so wenig molekularen Eingenschaften abhängt wird es möglich sein, die Veränderungen der Kopplungskonstanten des freien Kohlenwasserstoffes beim Übergang zum Komplexliganden sicher auf eine der oben genannten Ursachen zurückzuführen, sodaß man zu genaueren Aussagen kommt, als dies mit der chemischen Verschiebung allein möglich ist.

In vielen Fällen erhält man für die metallorganischen Verbindungen wegen ihrer hohen Symmetrie nur ein Signal. Sind jedoch alle Protonen gleich abgeschirmt, so kann aus solchen Spektren die Kopplungskonstante nicht mehr entnommen werden. Unter den Verbindungen die verschieden abgeschirmte Protonen enthalten, müssen diejenigen Fälle herausgegriffen werden, bei denen nicht zu viele Protonen untereinander in Wechselwirkung stehen, da die Analyse der Spektren dann am erforderlichen Zeitaufwand scheitert.

Verbindungen, die die gegebenen Voraussetzungen erfüllen, sind die von uns untersuchten Komplexe des Butadiens und seiner Methylderivate, wie z.B. Dimethylbutadien und Isopren. Als geeignet erwiesen haben sich außerdem die Komplexe des Norbornadiens, bei denen ebenfalls alle Parameter aus den Spektren entnommen werden können. Da vor allem der Vergleich zwischen den Verhältnissen am freien und am komplexgebundenen Kohlenwasserstoff interessiert, sei im folgenden immer jeweils die Analyse des freien Kohlenwasserstoffs vorangestellt und mit den danach berechneten Ergebnissen der Komplexe verglichen.

Zur Analyse der Komplexe wurden bei den Butadienen jeweils die Eisentricarbonyl-Derivate herangezogen. In vielen Fällen standen jedoch auch die Verbindungen mit anderen Metallen zur Verfügung die dann jeweils in einer vergleichenden Übersicht angeführt werden, sodaß man auch die von Metall zu Metall variierenden Bedingungen erfassen kann.

1. Dimethylbutadien.

a) Freier Kohlenwasserstoff.

Am übersichtlichsten sind die Verhältnisse für Dimethylbutadien, sowohl als freier Kohlenwasserstoff als auch im Komplex an ein Metall gebunden. Die Analyse, sowie die Berechnungen der theoretischen Spektren seien deswegen zuerst an diesem System durchgeführt.

Die genaue Bestimmung aller Parameter eines Spektrums wird man im allgemeinen folgendermaßen vornehmen:
Man entnimmt dem Spektrum, soweit wie durch die Anwendung der Näherung erster Ordnung möglich, einen Satz von Kopplungskon-

stanten und chemischen Verschiebungen. Diese Werte unterliegen als experimentelle Befunde den Fehlern der Meßmethode und sind deswegen ungenau. Außerdem können die gemessenen Parameter nicht immer zugeordnet werden, da man bestimmte Linien des Spektrums mit ganz verschiedenen Parametern erhalten kann. Man überprüft deswegen diese Zuordnungen, indem man mit Hilfe der gefundenen Werte ein theoretischen Spektrum berechnet und mit dem tatsächlich erhaltenen Werten vergleicht. Stimmen beide Spektren in allen Linien überein, so hat man nicht nur einen richtigen, sondern auch genauen Satz von Parametern aus dem Spektrum entnommen.

Meistens jedoch, vor allem bei sehr komplizierten Spektren, erhält man nur einige der Kopplungskonstanten annähernd genau, während für einen weiteren Teil von Konstanten sich nur abgeschätzte Werte aus vergleichenden Betrachtungen in ähnlichen Fällen angeben lassen. Man muß dann bei der Berechnung des Spektrums die benutzten Kopplungskonstanten und Verschiebungen solange variieren, bis wieder Übereinstimmung des berechneten mit dem tatsächlich erhaltenen Spektrum erzielt ist. Ein Teil der Parameter muß jedoch aus dem Spektrum möglichst genau entnommen werden können, da man ein bestimmtes Spektrum bei freier Wahl aller Parameter auch aus verschiedenen Sätzen von Kopplungskonstanten und "chemical shifts" konstruieren kann. Vor den Berechnungen ist also eine möglichst weitgehende Analyse des beobachteten Spektrums notwendig.

Das Spektrum des Dimethylbutadiens besteht aus drei Bandenkomplexen, die alle eine vielfältige und unregelmäßige Aufspaltung zeigen. Bei τ = 8,60 findet man ein Signal der relativen Intensität 6, dassicher den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden darf. An der Aufspaltung sind auch sehr kleine Kopplungskonstanten in der Größenordnung von 0,1 Hz beteiligt. Diese Kopplung mit den Protonen derjenigen endständigen CH_2-Gruppe, die von der betrachteten Methylgruppe weiter entfernt ist, soll in die Berechnung nicht mit einbezogen werden. Sie wird nur aufgelöst, wenn man mit Stickstoff gesättigten Substanzen arbeitet. Eine stärkere Kopplung- mit den Protonen der benachbarten = CH_2-Gruppe- spaltet das Signal der Methylgruppen in ein Doppeldublett mit Konstanten von 0,55 und 1,0 Hz auf.

Diese Kopplungskonstanten haben vermutlich, wie man aus ähnlichen Fällen bei anderen olefinischen Verbindungen schließen kann negatives Vorzeichen[57)58)]. Die Berechnungen wurden deswegen mit zwei verschiedenen Sätzen von Parametern durchgeführt, bei denen einmal für diese Kopplungskonstanten positives, einmal jedoch negatives Vorzeichen angenommen wurde.

Im Bereich olefinischer Protonen, nämlich bei τ= 5,49 und τ= 5,59, erhält man zwei Signale mit einer relativen Intensität von jeweils 2. Da bei dem Signal an der Stelle τ=5,49 eine starke Kopplung festzustellen ist, müssen die in Abb.14 mit H_A bezeichneten Protonen dieser Bande zugeordnet werden. Aus beiden Linienkomplexen läßt sich zwar eine chemische Verschiebung von 6 Hz, jedoch keine der Kopplungskonstanten entnehmen. Die Kopplung der beiden geminalen Protonen wurde zu 1,3 Hz angenommen, ein Wert, der mit einer Reihe ähnlicher Fälle übereinstimmt.

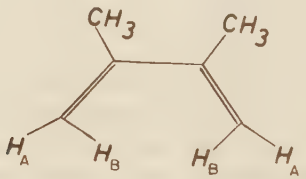


Abb.14

Mit diesen, teils aus dem Spektrum entnommenen, teils geschätzten Parametern wurden die Berechnungen durchgeführt. Es stand eine Rechenmaschine der Firma IBM vom Typ 704 zur Verfügung[59)]. Das Programm für die Berechnungen erhielten wir freundlicherweise von Herrn Dr.A.A.Bothner-By[60)]. Es ist allerdings auf eine Höchstzahl von 7 Kernen, die miteinander in Wechselwirkung stehen beschränkt, sodaß man bei Systemen, bei denen diese Zahl überschritten wird, Vereinfachungen gebrauchen oder aber die erhaltenen Spektren mit zuerst vernachlässigten Parametern er-

gänzen muß.

Auch im Falle des Dimethylbutadiens muß auf solche Vereinfachungen zurück gegriffen werden, da 10 verschiedene Kerne zu berücksichtigen sind. Am einfachsten ist es, zunächst einen Teil der Protonen aus der Betrachtung auszuschließen, die mit dem übrigen System nur eine einzige Kopplungskonstante verbindet. Voraussetzung für diese Vereinfachungen ist natürlich, daß die Signale solcher Protonen auch genügend weit von den anderen entfernt sind, sodaß man eine Näherung erster Ordnung anwenden kann.

Werden die Berechnungen nach diesem vereinfachten Schema durchgeführt, so muß man anschließend nur die vernachlässigten Kopplungskonstanten bei den Linien einführen, deren Protonen miteinander koppeln. Würde z.B. eine Methylengruppe bei der Betrachtung ausgeschlossen, so muß jeder Linie des Spektrums der Betrag der Kopplungskonstanten hinzugezählt, bzw. abgezogen werden, sodaß man aus jeder einzelnen Linie ein Triplett erhält. In unserem Fall ist eine derartige Verfahrensweise nicht nötig, obwohl wir bei der Berechnung eine der Methylgruppen außer acht lassen. Die beobachtete Aufspaltung an den Protonen H_A und H_B durch die Methylgruppen wird aus Gründen der Symmetrie bereits von einer Methylgruppe verursacht. Man kann also das berechnete Spektrum trotz der Vereinfachung ohne Änderungen mit dem tatsächlich erhaltenen vergleichen.

Bei der Berechnung erhält man insgesamt 40 Linien, von denen allerdings einige zusammenfallen, sodaß für die Methylgruppen 4 und für die restlichen Protonen 20 auflösbare Linien übrig bleiben. Dabei erhält man für positives wie für negatives Vorzeichen der eingegebenen Kopplungskonstanten jeweils dieselben Linien, sodaß man an Hand der erhaltenen Spektren zwischen diesen Möglichkeiten nicht unterscheiden kann. Die beste Übereinstimmung des berechneten mit dem gefundenen Spektrum erhält man bei folgenden Parametern:

$$\delta_{CH_3} - \delta_A = 3{,}03 \text{ p.p.m.} \qquad \delta_{CH_3} - \delta_B = 3{,}13 \text{ p.p.m.}$$

$$J_{H_A - CH_3} = 1{,}0 \text{ Hz}; \quad J_{H_B - CH_3} = 0{,}55 \text{ Hz}; \quad J_{AB} = 1{,}3 \text{ Hz}$$

b) Dimethylbutadien-$Fe(CO)_3$

Das sehr übersichtliche Spektrum enthält ein Signal der Intensität 6, das den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden muß, sowie zwei Dubletts, denen die relative Intensität von jeweils 2 zukommt. Die Aufspaltung zwischen beiden Protonen, kann nur der geminalen Kopplung entsprechen. Die Kopplungskonstante beträgt 2,15 Hertz, ist also wesentlich größer als im freien Kohlenwasserstoff. Dies ist die Folge der Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden CH-Bindungen beim Abzug von Elektronen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die geminale Kopplung in diesem Komplex noch verhältnismäßig klein, was auf den induktiven Effekt der Methylgruppen zurück geführt werden kann. Die Stärke dieser Kopplung ist also auch bei den Metallorganischen-Komplexen ein indirektes Maß für die π-Elektronendichte an dem betreffenden Kohlenstoffatom.

Die Analyse des Spektrums, die zu den in Tab.6 angeführten Parametern führt, bereitet also keinerlei Schwierigkeiten.

Tab.6

τ-Wert	Gestalt	Rel.Intensität	Aufspaltung	Zuordnung
9.98	Dublett	2	J_{AB} = 2,15 Hz	"endo"-Proton H_A
8.60	Dublett	2	J_{AB} = 2,15 Hz	"exo"-Proton H_B
7.9	Singulett	6		Methylgruppen

Die Kopplung der Methylgruppe mit den übrigen Protonen, die im freien Kohlenwasserstoff ungefähr 1 Hz betrug, wird also bei der Komplexbindung auf einen Wert reduziert, der experimentell nicht nachweisbar ist. Die Substitution der beiden "zentralen" Protonen des Butadiens durch Methylgruppen ergibt eine wesentliche Vereinfachung der Spektren. Wenn, wie in unserem Fall, deuterierte Verbindungen nicht zugänglich sind, ist die Möglichkeit dieser Substitution ein wertvoller Ersatz.

c) Weitere Dimethylbutadien-Komplexe.

Zu Vergleichszwecken wurden zwei weitere Verbindungen vermessen und zwar Dimethylbutadien-Rh-π-Cyclopentadienyl und Dimethylbutadien-π-cyclopentadienyl-Vanadium-dicarbonyl. Die Komplexe,

die ähnliche -Werte wie das Eisencarbonyl-Derivat zeigen (Tab.7), sind etwas weniger übersichtlich, da zwar die Linien der "endo"-Protonen, d.h. derjenigen Protonen, die dem Metall am nächsten stehen, weiterhin eine Aufspaltung der erwarteten Größenordnung zeigen, die "exo"-Protonen jedoch ein breites und unaufgespaltenes Signal ergeben. Im Falle des Vanadinkomplexes erhält man ein Signal von 3 Hz Halbwertsbreite, das aber keinerlei Strukturen mehr erkennen läßt.

Beim Rhodium bei dem man eher eine solche Verbreiterung erwarten könnte, da zusätzlich noch eine Kopplung mit dem Metallkern stattfindet, ist die entsprechende Linie zwar etwas schmäler, zeigt jedoch ebenfalls keinerlei Struktur. Die Bande bei höherem Feld ist in ein Quartett aufgespalten, wobei die Kopplung mit dem Metall 1 Hz beträgt. Sie ist also genauso groß, wie die Kopplung zwischen dem Metall und dem Cyclopentadienylring.

Tab. 7

Verbindung	τ-Wert	"shift" in p.p.m. bez.auf das C_5H_5-Signal.	Intensität	Form u. Aufspaltung	Zuordnung
Dimethylbutadien-Rh-π-Cyclopentadienyl	10,15	4,59	2	Quartett J_{Rh-B}= 1,0	H_B
	8,57	3,03	2	breit	H_A
	8,09	2,56	6	Singulett	$-CH_3$
	5,53	0	5	Dublett(1,0)	Cyclopentadienyl
Dimethylbutadien-π-cyclopentadienyl-Vanadium-dicarbonyl.	10,66	4,33	2	Dublett(1,8)	H_B
	8,89	2,56	6	Singulett	CH_3
	8,45	2,11	2	breit	H_A
	3,67	0	5	Singulett	Cyclopentadienyl-Protonen

Daß gerade die "exo"-Protonen, die vom Metall weiter entfernt sind, ein breiteres Signal zeigen als alle übrigen, ist nicht durch das Metall, sondern durch eine kleine Kopplung mit den

Methygruppen bedingt, die nicht mehr aufgelöst werden kann.

2. Isopren.

a) Freier Kohlenwasserstoff.

Für das Isopren, ein unsymmetrisch substituiertes Butadiensystem, ist eine erheblich größere Anzahl von Linien zu erwarten. Die Berechnung des Spektrums wurde auf der Grundlage der oben ausgeführten Methode ebenfalls mit Hilfe einer Rechenmaschine versucht. Mit den aus den Spektren entnommenen Eingabewerten traten jedoch bei der numerischen Lösung der auftretenden Matrizen, mehrmals negative Radikanden auf. Sehr wahrscheinlich ist die Ursache dieses Fehlers die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Eigenwerte der Determinanten[59]. Wenn, wie in unserem Falle, viele eng beieinanderliegende Eigenwerte zu erwarten sind, ist es möglich, daß bei der Bildung von Differenzen negative Zahlen auftreten. Es muß deshalb auf die Berechnungen verzichtet werden, da ein Umschreiben des Programmes auf doppelte Genauigkeit vorerst nicht möglich ist. Vermutlich kann dadurch dieser Fehler behoben werden.

Aus dem Spektrum können jedoch durch die Anwendung der Regeln, die bei einer Näherung erster Ordnung gelten, die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der meisten Protonen entnommen werden. Durch die Einführung der Methylgruppe erfährt das "zentrale" Proton das in Abb.15 mit H_A bezeichnet ist, eine erhebliche Verschiebung nach tieferen Feldern, was die Bestimmung einiger Kopplungskonstanten des Spektrums erleichtert. Man erhält nämlich für dieses Proton ein von allen übrigen Linien des Spektrums abgetrenntes Doppeldublett, das offensichtlich durch die Aufspaltung mit zwei benachbarten olefinischen Protonen entstanden ist. Da die Kopplungskonstanten, die diese starke Aufspaltung verursachen, 17,7 und 10,7 Hz betragen, und eine Kopplung in dieser Größenordnung charakteristisch für die trans-bzw.cis-Kopplung vicinaler olefinischer Protonen ist, sollte die Zuordnung als J_{AB} und J_{AD} gesichert sein. Die Intensität dieser vier Linien nimmt in Richtung zu höheren Feldern zu, was darauf hinweist, daß die Näherung erster Ordnung keine exakten Resultate liefert. Die Bedingung, daß die Kopplungskonstanten klein gegenüber der Verschiebung sein sollen ist nicht ganz erfüllt.

Unsere Betrachtungen bei denen keine Intensitäten eingeschlossen werden sollen, stört dieses Verhalten jedoch nicht. Weiterhin ist jede der vier Banden des Doppeldubletts in mehrere Linien aufgespalten. Die Kopplung, die sicher von den entfernt stehenden vinylogen Protonen stammt und die nach verschiedenen experimentellen Befunden negativ sein wird, liegt in der Größenordnung von 0,6 Hz. Sie ist im Vergleich zu ähnlichen Verhältnissen in anderen olefinischen Kohlenwasserstoffen recht klein[62].

Ein weiteres von den übrigen Protonen getrenntes Signal erscheint bei hohen Feldern und muß der Methylgruppe zugeordnet werden. Es zeigt ebenfalls die Struktur eines Doppeldubletts, allerdings mit wesentlich kleineren Aufspaltungen von 1,15 und 0,85 Hz. Da es sich um die Kopplung mit den beiden vinylischen Protonen H_C und H_E handelt, muß auch dieser Konstanten ein anderes Vorzeichen gegeben werden, als den übrigen Kopplungskonstanten des Systems. Da aus Berechnungen mit Hilfe der molecular-orbital -Methode für die meisten Kohlenwasserstoffe eine positive Kopplungskonstante folgt[63], erscheint es sinnvoll anzunehmen, daß die Kopplung J_{E-CH_3} und J_{C-CH_3} ein negatives Vorzeichen erhält. Die größere der beiden Kopplungskonstanten muß dann J_{CH_3-C} sein. Da die Methylgruppe nur diese eine Aufspaltung zeigt, scheint eine Kopplung mit dem Protonen H_A nicht zu bestehen. Damit sind alle wesentlichen Kopplungskonstanten des Systems bestimmt. Auch die chemische Verschiebungen lassen sich sicher aus dem erhaltenen Spektrum entnehmen. Die Bezeichnung der Protonen erfolgte wie in Abb.15 angedeutet sei.

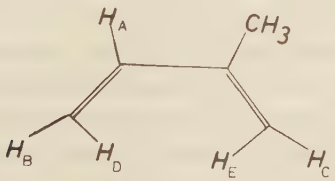


Abb.15

In Tab. 8 sind die aus dem Spektrum nach den einfachen Regeln erster Ordnung erhaltenen Parameter aufgeführt, deren Überprüfung durch die Berechnung des Spektrums jedoch aus den genannten Gründen nicht möglich war.

Tab. 8

τ-Werte	Intensität	Aufspaltung	Zuordnung
4,13	1	Doppeldublett J_{AB}=10,7 J_{AD}=17,7	H_A
5,49	1	Dublett J_{AD}= 17,7	H_D
5,59	1	Dublett J_{AB}= 10,7	H_B
5,65	1	Multiplett	H_E
5,70	1	Multiplett	H_C
8,79	3	Doppeldublett J_{CH_3-C}=-1,15 J_{CH_3-E}=-0,85	Methylgruppe

Für die uns interessierenden Eigenschaften des Isoprens genügt die Genauigkeit der erhaltenen Werte vollständig. Die Größe der einzelnen Parameter stimmt mit dem überein, was in ähnlichen Fällen für Olefinverbindungen bereits gefunden wurde[64] und weicht auch nicht sehr von den Werten ab, die aus einem weniger stark aufgelösten Spektrum des Isoprens bestimmt wurden[65].

b) Isopreneisentricarbonyl.

Das Spektrum dieser Verbindung, dessen Linien über einen weiten Bereich auseinandergezogen sind, was für die Analyse sehr vorteilhaft ist, sei in Abb.16 dargestellt. Bei höherer Auflösung erhält man aus dem Triplett bei τ= 8,38 ein Doppeldublett. Die aus dem Spektrum gegen einen äußeren Standard von Tetramethylsilan erhaltenen τ-Werte, sowie Form und Größe der Aufspaltung der einzelnen Linien, seien in Tab.9 aufgezeichnet. Die Bezeichnung der Protonen erfolgte wie in Abb.15.

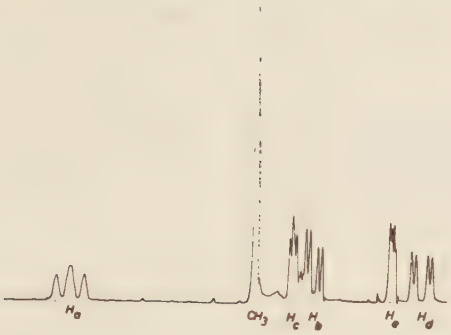


Abb. 16

Tab. 9

τ- Wert	Form	rel. Intensität	Aufspaltung in Hz	Zuordnung
10,16	Doppeldublett	1	J_{BD}= 2,4 J_{AD}=9,0	H_D
9,86	etwas unsymmetrisches Doppeldublett	1	J_{EC}= 2,4 J_{AE}=1,1	H_E
8,57	Doppeldublett	1	J_{AB}=6,8 J_{BD}=2,4	H_B
8,38	Triplett	1	J_{AC}=1,5 J_{EC}=2,4	H_C
8,02	Singulett	3		$-CH_3$
4,93	Breites Triplett	1	Triplett-Aufspaltung = 8 Hz	H_A

Für die τ-Werte wurden dabei jeweils die Zentren der Banden angegeben. Die Zuordnung, wie sie in Tab.9 gegeben wurde, bereitet insgesamt keine Schwierigkeiten:

Das Signal bei höchster Feldstärke muß einem Proton zugeordnet werden, das sehr nahe am Metall steht und dadurch stark abgeschirmt wird. Die stark abschirmende Wirkung des Metalles erkennt man auch in diesem Fall an der enormen chemischen Verschiebung eines vinylogen Protons. Obwohl das Kohlenstoffgerüst auch nach der Komplexbindung an das Metall eine erhebliche -Elektronendichte aufweist, wie man aus der Lage des Signals der "zentralen"

Protonen des Systems erkennen kann erhöht sich der "chemical shift" der Protonen, die dem Metall am nächsten stehen, bis in den Bereich σ-gebundener Metallalkyle. Man kann daraus entnehmen, daß auch bei den Metallalkylen die Verbindung nach höheren Feldern nicht allein aus der Tatsache erklärt werden kann, daß das Metall gegenüber dem Kohlenstoff elektropositiver ist, sondern daß auch von der abschirmenden Wirkung des Metalles ein erheblicher Beitrag zu dem hohen "chemical shift" geliefert wird.

Für dieses Signal bei τ=10,16 kommen deshalb die beiden Protonen H_E und H_D in Betracht. Da jedoch an der Bildung des Doppeldubletts eine Kopplung von 9 Hz beteiligt ist, kann diesem Signal nur das Proton H_D zugeordnet werden, das mit dem benachbarten Proton H_A in trans-Stellung eine so starke Kopplung verbindet. Das Signal bei τ=9,86 gehört demnach zu dem Proton H_E. Die Kopplung zwischen den Protonen H_A und H_E zu 1,1 Hz ist aus der zusätzlichen Aufspaltung dieser Linien zu entnehmen. Die zweite, bei der Bildung der Doppeldubletts beteiligte Kopplung besteht zwischen den jeweils geminalen Protonen der endständigen CH_2-Gruppen. Sie hat für beide geminalen Protonengruppen die gleiche Größe von 2,4 Hz. Die notwendige Zuordnung der Protonen H_E und H_D zu den entsprechenden Linien ist außergewöhnlich, wenn man sich der elektronischen Eigenschaften einer Methylgruppe erinnert. Die induktive Wirkung einer Methylgruppe erhöht die Elektronendichte am benachbarten C-Atom. Diese induktive Wirkung würde unter der Annahme von Hyperkonjugation verstärkt werden, während man für die entferntere CH_2-Gruppe keine Wirkung erwarten sollte. Diese Überlegungen fordern im Gegensatz zu den tatsächlichen Beobachtungen, daß für die Protonen H_C und H_E ein Signal bei höheren Feldern als für H_B und H_D. Die induktive Wirkung der Methylgruppe wird aber in diesem Fall offensichtlich überlagert von der verschiedenen Abschirmung durch das Metall. Durch die große CH_3-Gruppe räumlich gehindert, steht derjenige Teil des Liganden, an den die CH_3-Gruppe gebunden ist, nicht so nahe am Metall wie die restlichen vinylogen Protonen.

Das starke Signal der Intensität drei muß der Methylgruppe zugeordnet werden. Es zeigt zwar keinerlei Aufspaltung, ist je-

doch mit einer Halbwertsbreite von 0,7 Hz für ein Methylgruppensignal ungewöhnlich breit. Die vermutliche Ursache dieser Verbreiterung soll weiter unten besprochen werden.

Das Signal des Protons H_A sollte sich aus den Kopplungskonstanten, die aus dem Spektrum bestimmt wurden, errechnen lassen, da auch der "chemical shift" aus dem Spektrum zu entnehmen ist. Wegen seiner vielfältigen Aufspaltung, wurde die Berechnung jedoch mit Hilfe der gemessenen Werte durchgeführt. Man erhält die in Tab.10 angegebenen 16 Linien. Die Lage der Linien ist auf Benzol mit einem τ-Wert von 3,0 bezogen und in Hertz angegeben.

Tab. 10

Frequenz in Hertz	Intensität
106.48	0.932
107.58	0.938
107.98	0.945
109.08	0.951
113.28	0.990
114.38	0.998
114.78	1.005
115.48	0.985
115.88	1.012
116.58	0.993
116.97	1.000
118.07	1.007
122.28	1.049
123.38	1.057
123.78	1.065
124.88	1.073

Man errechnet also nur 16 Linien, die auch mit ihren Intensitäten nicht mit dem gefundenen Spektrum übereinstimmen. Einen Ausweg aus diesem Dilemma findet man nur dann, wenn man auch zwischen der Methylgruppe und dem Proton H_A eine Kopplungskonstante annimmt, die in der Größenordnung von 0,4 Hertz liegt. Daß diese Kopplung nur an dieser Linie und nicht am Signal der Methylgruppe festgestellt werden kann, ist durch eine weitere

sehr kleine Aufspaltung des Methylgruppen-Signals mit den übrigen Protonen des Systems zu erklären. Vor allem die Protonen der benachbarten Vinylgruppierung H_C und H_E, deren Signale durch die Anwesenheit des Metalles eine Linienverbreiterung erfahren, können eine kleine Kopplung mit der Methylgruppe besitzen, ohne daß dies wegen der Linienbreite experimentell nachweisbar wäre. Kommt dann durch das Proton H_A eine weitere sehr kleine Kopplungskonstante mit der Methylgruppe dazu, so werden beide Kopplungskonstanten am Signal der CH_3-Gruppe nicht mehr nachweisbar sein. Man wird dann nur eine Linienverbreiterung erhalten. Für das Proton H_A, das von allen vinylogen Protonen am weitesten vom Metall wegsteht und deshalb scharfe Linien liefern wird, macht sich diese Kopplung im Spektrum bemerkbar und man erhält die beobachtete vielfältige Aufspaltung.

3. Metallcarbonylkomplexe des Butadiens.

Bei einer vollständigen Analyse des Spektrums des Komplexliganden erhält man nach den Regeln für ein $A_2X_2Y_2$-System 64 Energieniveaus, zwischen denen Übergänge stattfinden. Diese Näherung bedeutet zwar gegenüber dem freien Butadien eine wesentliche Vereinfachung, es sind jedoch trotzdem noch eine Determinante 4.Grades, eine 3.Grades, sowie mehrere quadratische Gleichungen zu lösen. Die angenäherten Parameter des Systems kann man aber auch erhalten, wenn man auf die Berechnung der Linien der Protonen H_A verzichtet, sodaß man dann die einfacheren Regeln für ein ABXY-System anwenden kann. Die Protonen X und Y entsprechen den Protonen H_A des Butadiensystems. Die Verschiebung zwischen den Protonen X und Y ist dann zwar gleich 0, aber nur wenn man diese beiden Protonen getrennt betrachtet, werden auch die Kopplungskonstanten J_{AC}' und J_{AB}' im Spektrum berücksichtigt. Die Bezeichnung der Protonen erfolgt wie in Abb.17 dargestellt. Die Konstante J_{AB}' bezeichnet die Kopplung zwischen dem Proton H_A und dem weiter entfernten Proton H_B.

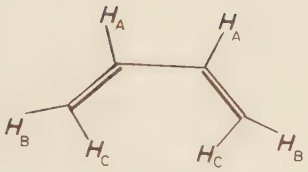


Abb.17

Das gesamte Erscheinungsbild der Spektren aller vermessenen Butadienverbindungen ändert mit der Variation des Zentralmetalles kaum. Deswegen sei eines dieser typischen Spektren,-es sei dasjenige des Butadieneisentricarbonyls- in Abb.18 dargestellt.

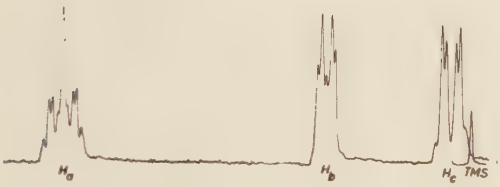


Abb.18

Aus den kleineren Abständen der beiden Doppeldubletts bei höheren Feldern, kann direkt die geminale Kopplung entnommen werden, während aus den Abständen der intensiven Linien sich die Summe der Kopplungskonstanten $J_{AB} + J_{AB}'$ und $J_{AC} + J_{AC}'$ ergibt.

Die beiden Konstanten J_{AC}' und J_{BC}' besitzen dabei negative Vorzeichen, sodaß man in Wirklichkeit den Abstand $J_{AB} - J_{AC}'$ mißt.

Die gemessenen Verschiebungen der einzelnen Verbindungen, sowie die Kopplungskonstanten sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tab. 11 PMR-Parameter einiger Butadienkomplexe.

Verbindung	τ-Wert	Intensität	Aufspaltung	Zuordnung
$(C_4H_6)_2$-Mo-$(CO)_2$	9,97	2	J_{gem} = 1,8	H_C
	8,69	2	$J_{AB}+J_{AB}'$=6,5	H_B
	5,98	2	$J_{AC}+J_{AC}'$=7,7	H_A
$\left[(C_4H_6)\text{-Co-}(CO)_2\right]_2$	9,31	2	J_{gem} = 1,1	H_C
	8,33	2	$J_{AB}+J_{AB}'$=7,5	H_B
	6,03	2	$J_{AC}+J_{AC}'$=10	H_A
(C_4H_6)-π-C_5H_5-V$(CO)_2$	10,54	2	J_{gem} = 1,9	H_C
	8,2	2	$J_{AB}+J_{AB}'$=7	H_B
	6,0	2	$J_{AC}+J_{AC}'$=10	H_A
π-C_4H_6-π-C_5H_5-Mn-(CO)	10,4	2	J_{gem} = 2,5	H_C
	6,91	2	$J_{AB}+J_{AB}'$=6	H_B
	4,0	2	$J_{AC}+J_{AC}'$=8,5	H_A
π-C_4H_6-Fe-$(CO)_3$	9,81	2	J_{gem} = 2,5	H_C
	8,31	2	$J_{AB}+J_{AB}'$=5,5	H_B
	4,7	2	$J_{AC}+J_{AC}'$=8,4	H_A

Für die Kopplung zwischen den Protonen H_A einerseits und H_B und H_C andererseits, wurde die aus den Spektren entnommene Summe angegeben. Die Zuordnung der Protonen erfolgt nur nach verschiedenen Abständen zum Metall, da alle Protonen an gleichartig hybridisierten Kohlenwasserstoffatome stehen. Das Signal bei höchsten Feldern muß deswegen von den Protonen H_C verursacht werden, da sie dem Metall am nächsten stehen. Bei einem τ-Wert

n 8,5 erscheint das Signal der Protonen H_B. Die Wasserstoff-
:me H_A sind bereits so weit vom Metall entfernt, daß die ab-
:irmende Wirkung des Metalls von der Wirkung der π-Elektronen
erlagert wird, sodaß man ein Signal im Bereich olefinischer
otonen erhält.

übrigen geben die Verschiebungen in Tab.11 ein Bild von der
ähigkeit des Metalls, ein in der Nähe stehendes Proton abzu-
chirmen. Für die Kopplungskonstanten gilt im allgemeinen das
aß der Rückbindung als ausschlaggebend. Je größer sie ist,
h. je mehr π-Elektronen letzten Endes im Kohlenstoffgerüst
es Liganden vorhanden sind, desto größer wird die Summe der
pplungskonstanten zwischen den Protonen H_A einerseits und H_B
nd H_C andererseits sein. Die geminale Kopplung sollte dann im Gegen-
atz dazu kleiner werden, was tatsächliche aus den gegebenen Wer-
en festzustellen ist. Die übrigen Charakteristika solcher
pektren wurden bereits bei den übrigen Butadienverbindungen
esprochen.

Norbornadien.

ehr übersichtliche und relativ leicht zu analysierende Spek-
ren werden für Norbornadien, Bi-cyclo- [1,2,2,]-heptadien, und
eine π-Komplexe mit Übergangsmetallen beobachtet.

Freier Kohlenwasserstoff.

ine vollständige Analyse für den freien Kohlenwasserstoff wurde
ereits ausgeführt[66]. Sie ist deshalb bemerkenswert, weil bei
er Berechnung des Spektrums auf die verfügbaren gruppentheo-
etischen Methoden zurückgegriffen wurde, deren Anwendung auf
e Spektren der Kernresonanzspektroskopie in zwei grundlegen-
n Arbeiten entwickelt worden sind[7)9)]. Eine Vereinfachung der
nalyse ergab sich aus der Tatsache, daß ein System von Kernen
nn additiv in zwei Gruppen aufgeteilt werden kann, wenn beide
steme gegeneinander nur eine Kopplungskonstante besitzen.
Falle des Norbornadiens wurde die Kopplung der CH_2-Brücke
t dem restlichen Molekül dadurch berücksichtigt, daß jede
nie der Brückenkopf-Protonen in ein mit dieser Kopplungs-
nstanten aufgespaltenes Triplett übergeführt wird. Beide
otonen der CH_2-Gruppe verbindet mit dem übrigen Molekül nur
ese eine Kopplungskonstante. Das gleiche Verfahren ist in den

meisten Fällen auch auf Methylgruppen anwendbar, solange die freie Drehbarkeit nicht eingeschränkt ist.

Die in Tab.12 angeführten Parameter wurden dieser Arbeit entnommen.[66] Die chemischen Verschiebungen, die dort auf Benzol bezogen sind, wurden in die entsprechenden τ-Werte umgerechnet, wobei für Benzol der übliche Wert von τ=3,3 angenommen wurde. Die Bezeichnung der Protonen erfolgt nach Abb.19

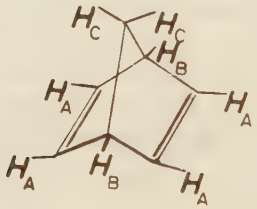


Abb.19

Tab.12 PMR-Signale von Norbornadien, C_7H_8.

τ-Wert	Intensität	Zuordnung	Gestalt
3,56	4	H_A	Symmetrisches Multiplett
6,77	2	H_B	Multiplett
7,74	2	H_C	Triplett

Die Kopplungskonstanten betragen:
J_{AA}= 3,45 Hz; J_{AB}= 2,9 Hz; J_{AB}'= 0,95 Hz; J_{CB}= 1,65 Hz.
Sie sind mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 Hz gemessen.

Das Norbornadien bildet mit Übergangsmetallen zwei Arten von π-Komplexen, nämlich

1. Verbindungen, bei denen nur eine Doppelbindung des Kohlenwasserstoffes vom Metall beansprucht wird, sowie

2. Komplexe, bei denen alle beide Doppelbindungen an ein Übergangsmetall gebunden sind.

b) π-C_7H_8-π- $C_5H_5Mn(CO)_2$

Zu der ersten der beiden Gruppen gehört das π-Norbornadien-π- cyclopentadienyl-Mangan-dicarbonyl, das den IR-spektroskopischen Befunden und den hier besprochenen Messungen zufolge, die in Abb.20 gezeigte Struktur besitzen muß.

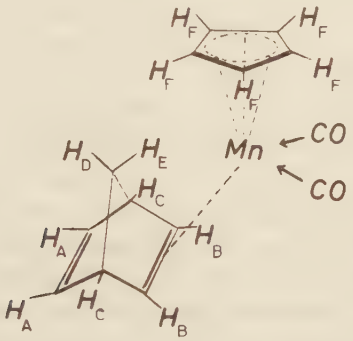


Abb.20

Wie man aus Tab.13 erkennt, erhält man 6 verschiedene Signal-Gruppen. Intensität und Strukturen der Linien sind dort aufgeführt. Aus der Erhöhung der Linienzahl, von 3 im freien ungebundenen Kohlenwasserstoff auf 5 für den Liganden des Komplexes, erkennt man bereits, daß die ursprünglich vorhandene C_{2v}-Symmetrie im Komplex erniedrigt ist. Das Metall muß also eine unsymmetrische Lage in Bezug auf die beiden C=C-Bindungen einnehmen, was auf eine Struktur hinweist, bei der nur eine der beiden Doppelbindungen komplex gebunden ist.

Das einzelne scharfe Signal bei τ=6,61 ist nach Lage, Intensität und Struktur eindeutig dem Cyclopentadienylring zuzuordnen. Auffällig daran ist vor allem die geringe Linienbreite im Verhältnis zu allen anderen Linien des Spektrums.

Tab. 13 Parameter des π-C_7H_8-π-$C_5H_5Mn(CO)_2$ -Spektrums

τ-Werte	p.p.m. bez. auf C_5H_5	Intensität	Aufspaltung	Zuordnung
4,00	- 2,61	2	Triplett J = 1,75	H_A
6,79	+ 0,18	2	Singulett	H_B
7,37	+ 0,77	2	Multiplett	H_C
9,18	+ 2,57	1	Doppeltriplett J = 1,65	H_D
9,91	+ 3,30	1	Doppeltriplett J = 1,35	H_E
6,61	0	5	Singulett	H_F

In vielen von uns untersuchten Verbindungen ist dieses symmetrisierte Cyclopentadienylsystem enthalten, das jeweils ein einzelnes scharfes Signal ergibt. Es verschiebt sich geringfügig je nach dem Verhältnis zwischen der Donorwirkung des Liganden und der Stärke der Rückbindung vom Metall zum Liganden, ist also praktisch nur von der vom Komplexmetall bedingten Ladung des Ringes abhängig. Wenn wir die hier beobachteten Signale alle auf diesen "molekülinternen Standard" beziehen, so erhalten wir die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen des Moleküls, bezogen auf einen Punkt, der nicht mehr vom jeweiligen Zentralmetall, sondern von den tatsächlichen unterschiedlichen Verhältnissen in einem Molekül abhängig ist. Zu Vergleichszwecken mit anderen Cyclopentadienylverbindungen sind die Verschiebungen der Protonen gegen das Cyclopentadienylsignal auch in Tab.13, angegeben. Man scheidet damit natürlich auch Lösungsmittel- und ähnliche Effekte weitgehend aus.

Die restlichen Linien des Spektrums des Komplexes sind dem Norbornadienliganden zuzuordnen. Ähnlich wie bei den Butadienen, wird auch hier die Lage der Signale in erster Linie durch den verschiedenen Abstand zum Metall und erst in zweiter Linie durch den Hybridisierungsgrad des nächststehenden Kohlenstoffatoms bestimmt.

Man erhält abgesehen vom Cyclopentadienylsignal zwei Liniengruppen mehr als im freien Liganden. Durch die stark abschirmende Wirkung des Metalles sind die Linien im Verhältnis zu den Kopplungskonstanten weit voneinander entfernt. Alle Parameter lassen sich deshalb mit Hilfe einfacher Näherung erster Ordnung bestimmen. Die Zuordnung der einzelnen Linien soll wie folgt begründet werden:

1. Zuordnung des Signals bei τ=4,0.

Im Bereich olefinischer Protonen erhält man ein Triplett, das nur den in Abb.20 mit H_A bezeichneten Protonen zugeordnet werden kann. Das Molekül enthält nur diese zwei olefinischen, vom Metall abgewandten Protonen. Die relative Intensität des Signals von 2 läßt vermuten, daß bei der Bildung des Komplexes nur eine der Doppelbindungen beansprucht wird.

Die Bindung der π-Elektronen dieser Doppelbindung an ein Metall wirkt sich, wie die Verschiebung der Signale der übrigen Protonen nach höheren Feldern zeigt, auf den gesamten restlichen Liganden aus. Die Ursache dafür, ist eine gewisse Konjugation der Doppelbindungen im Norbornadien, die von einer erheblichen Spannung des Systems herrührt. Wie weit diese Spannung durch die Bindung einer der Doppelbindungen aufgehoben wird, ergibt ein Vergleich mit den Verschiebungen bei ähnlich gebauten Systemen. Für die vinylogen Protonen des Hexens, Norbornens und Norbornadiens mit τ-Werten von 4.41, 4.06 bzw.3.35 erhält man in dieser Reihenfolge eine direkte Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Spannung in den Systemen[53]. Mit der Deformation der CCC-Winkel nimmt die Verschiebung nach tieferen Feldern zu. Die "chemical shifts" für gespannte Ringsysteme ergeben sich aus den verschiedenen Hybridisierungsgrad der beteiligten C-Atome in verschiedenen Richtungen. Bei der Verkleinerung der CCC-Bindungswinkel wird der p-Charakter der C-C-Bindung erhöht, während in den C-H-Bindungen der s-Charakter ansteigt. Man erhält dann für alle Protonen, die an eine der Doppelbindungen eines gespannten Kohlenwasserstoffringes gebunden sind, außerordentlich kleine τ-Werte, dagegen für die aliphatischen Protonen solcher Systeme im Verhältnis zu offenkettigen aliphatischen Protonen stark nach höheren Feldern verschobene Signale[53].

Für das Norbornadien, bei dem das Signal für die vinylogen Protonen bei sehr tiefen Feldern auftritt, ist also ein hoher p-Anteil der C-C-Bindungen und demnach auch eine gewisse Konjugation der Doppelbindungen untereinander zu erwarten. Diese Konjugation wird bei der Bindung der π-Elektronen einer der beiden Doppelbindungen anscheinend vollständig aufgehoben, denn man beobachtet für die Protonen an der freien C-C-Doppelbindung im Komplex ein Signal, das praktisch an der gleichen Stelle wie im Norbornen liegt. Die erhöhte Abschirmung durch das Metall mag bei der Verschiebung nach höheren Feldern eine zusätzliche, jedoch nur geringe Rolle spielen. Die entsprechenden Protonen sind zu weit vom Metall entfernt.

Die Aufspaltung der Linie bei τ=4,0 hat sich im Vergleich zum freien Kohlenwasserstoff vereinfacht. Man erhält im Gegensatz zu 6 Linien im freien Norbornadien nur noch ein Triplett. Die Protonen an den C=C-Bindungen, deren Signale im freien Dien wegen der C_{2v}-Symmetrie zusammenfallen, stellen im Komplex ein A_2X_2-System dar. Dabei werden die Protonen am Brücken-C-Atom vernachlässigt, da sie mit den olefinischen Protonen H_A offenbar nicht koppeln. Für ein solches System erhält man im kompliziertesten Fall 10 verschiedene Linien. Ist jedoch, wie beim Norbornadien eine der beteiligten Kopplungskonstanten gleich 0, so fallen die Linien der beiden Quartetts -Linien adeh und Linien bcfg- zusammen, sodaß man an Stelle der ursprünglich 2 Quartetts nur noch eines erhält. Das Spektrum besteht nur noch aus 6 Linien, wie Abb.21 veranschaulichen soll.

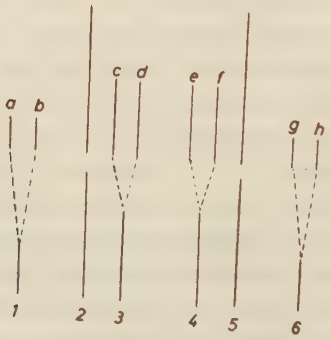


Abb.21

Ein vereinfachtes Spektrum, wie im unteren Teil der Abb.21 dargestellt, erhält man für die olefinischen Protonen des freien Kohlenwasserstoffs. Aus den 6 Linien lassen sich sämtliche Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen des Spektrums berechnen[67]. Dafür seien der Einfachheit halber folgende Abkürzungen eingeführt:

$$L = J_{AX} - J_{AX'} \qquad (28)$$

$$N = J_{AX} + J_{AX'} \qquad (29)$$

Aus der Energie der stationären Zustände, zwischen denen Übergänge stattfinden, die hier nicht aufgeführt seien, ergeben sich die Parameter des Spektrums aus folgenden Frequenzdifferenzen: Der Abstand der Linien 2 und 5 beträgt N. Aus der Differenz der Linien 1 und 3, sowie 4 und 6 ist weiterhin die Kopplungskonstante zwischen den Kernen A, J_{AA}, zu entnehmen. Der Abstand der Linien 1 und 4 gibt schließlich den Wert für $\sqrt{L^2 + J_{AA}^2}$, sodaß man sämtliche bei der Aufspaltung beteiligten Kopplungskonstanten bestimmen kann. Nicht zu errechnen ist das absolute Vorzeichen der Kopplungskonstanten, das man aber in solchen Fällen sicher als positiv annehmen kann.

Wird aber die Kopplungskonstante J_{AA} im Verhältnis zu L größer, oder wird umgekehrt, die mit L bezeichnete Differenz kleiner, so werden die äußeren Linien immer weniger intensiv, während die beiden inneren Linien 3 und 4 immer enger zusammenrücken[68]. Sind die Veränderungen so stark, daß die Ungleichungen (30) und (31), in denen i die geringste auflösbare Intensität und $\Delta\nu_{1/2}$ die geringste auflösbare Linienbreite bedeutet, tatsächlich erfüllt, so fallen die beiden inneren Linien zusammen, während die beiden äußeren in ihrer Intensität unbeobachtbar klein bleiben.

$$\frac{L^2}{2\,J_{AA}} < \Delta\nu_{1/2} \qquad (30)$$

$$\frac{L^2}{4\,J_{AA}^2} < i \qquad (31)$$

Für den Spektrographen vom Typ A 60 liegt i in der Größenord-

nung von 1/50, d.h. neben einer starken Bande ist ein Signal, das nur das 0,02-fache der Intensität der starken Linien besitzt, beobachtbar, während für die Linienbreite $\Delta\nu_{1/2}$ 0,2 eingesetzt werden muß.

Im Spektrum des Komplexes trifft diese letzte Voraussetzung für das Triplett bei τ = 4,0 tatsächlich zu. Man kann demzufolge aus dem Spektrum nur noch die Summe N entnehmen. Alle anderen Kopplungskonstanten können nicht mehr aus dem Triplett bestimmt werden.

Ein Spektrum dieser Art kann auch dahingehend interpretiert werden, daß man zwei gleiche Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{AX'}$ annimmt. Dies trifft z.B. beim Norbornadien für das System der Brückenkopf- und der Brückenwasserstoffatome zu. Man findet ebenfalls ein Triplett aus dem man die Kopplungskonstante zwischen den Protonen direkt entnehmen kann.

Die Summe N ergibt sich zu 3,5 Hz, also 0,3 Hz weniger als im freien Kohlenwasserstoff.

2. Zuordnung des Signals bei τ=6,79

An dieser Stelle erscheint ein breites Signal, das den olefinischen Protonen zugeordnet werden muß, die an der -gebundenen C=C-Bindung stehen. Obwohl einige Linien des Spektrums, wie z.B. diejenige der Cyclopentadienylprotonen sehr schmal sind, erhält man innerhalb des gleichen Spektrums ein Signal,das eine Halbwertsbreite von 1,5 Hz besitzt. Keinesfalls kann dies also durch mangelhafte Auflösung des Gerätes verursacht werden, denn die Linien des Spektrums scheinen ganz unregelmäßig, einmal breiter, in anderen Fällen wieder schmäler auszufallen, ein Einfluß der zwar sicher auf das Metall zurückzuführen ist, der aber offensichtlich nicht allein vom Abstand vom Metall bestimmt wird.

Das Manganisotop der Massenzahl 55, das bei der natürlichen Verteilung praktisch allein vorkommt, besitzt einen Kernspin von 5/2 und demnach, wie wir im theoretischen Teil besprochen haben, ein erhebliches Quadrupolmoment, das die Ursache für die Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeit ist.

Das Quadrupolmoment wird in Vielfachen der Elementarladung an-

geben und besitzt für ^{55}Mn einen verhältnismäßig großen Wert.
e elektrische Ladung um das Elementarteilchen kann mit fluk-
ierenden elektrischen Feldern der Umgebung in Wechselwirkung
eten und Energie von solchen Feldern aufnehmen, sowie an sie
geben. In einem starken magnetischen Feld sind durch diese
ergiebeiträge, Übergänge zwischen den magnetischen Energieni-
aus des Kernes möglich, genauso wie sie durch die elektro-
gnetische Strahlung verursacht werden. Durch die zusätzliche
chselwirkung werden aber die Übergangswahrscheinlichkeiten
ark vergrößert, sodaß die Zeit die ein Teilchen in einem be-
immten Zustand verweilt, stark verkürzt wird. Man erhält durch
ese Art von Relaxation eine Linienverbreiterung. Die charakte-
stische Relaxationzeit, die die Linienbreite bestimmt, gehorcht
genähert folgender Beziehung[69]:

$$\frac{1}{T_1} = 3/8\ e^4\ h^2\ g^2\ Q^2\ _c \qquad (32)$$

abei bedeutet T_1 die Spin-Gitterrelaxationszeit, die möglichst
roß sein soll, um ein scharfes Signal zu erhalten und $_c$ die
ogenannte Korrelationszeit. Sie ist die Zeit, in der ein Mole-
ül sich wesentlich in seiner Stellung verändert oder aber mit
inem anderen den Platz tauschen kann. Sie ist ein Maß für die
eschwindigkeit mit der sich die Dipole, die die fluktuierenden
elder erzeugen, bewegen. Im Falle gelöster Moleküle liegt diese
orrelationszeit in der Größenordnung von 10^{-10} sec. und kann
ür unseren Fall als konstant angesehen werden, da nur Lösungen
ngefähr gleicher Viskosität vermessen wurden.

bezeichnet ferner das Quadrupolmoment des entsprechenden Kernes,
ährend mit h die durch 2 dividierte Plank'sche Konstante und
it e die Elementarladung bezeichnet ist. Q, das von Metall zu
etall wenig variiert, kann man als konstant betrachten. Der
esentliche Beitrag wird von dem mit eq bezeichneten Feldgradien-
en geliefert. Er ist als Durchschnittswert des Einflusses aller
elder der benachbarten Elektronen und Kerne definiert und stellt
in Maß für die Anisotropie dieser Einflüsse dar. Die Relaxations-
eiten und damit die Linienbreiten verschiedenartiger metall-
rganischer Moleküle sind von der Größe des Feldgradienten ab-

hängig, da die restlichen Größen für verschiedene Verbindungen konstant bleiben. Wird der Feldgradient, den der Metallkern erfährt, sehr klein, ist also das Molekül durch eine hohe Symmetrie ausgezeichnet, so wird nach Gleichung (32) die Relaxationszeit so groß, daß schmale Linien auch in metallorganischen Verbindungen beobachtet werden.Wie wesentlich sich diese Unterschiede auf die Spektren von Verbindungen auswirken, die einen Kern mit Quadrupol besitzen, sei am Ammoniakmolekül und am Ammoniumion gezeigt. Während man für die erste der beiden Verbindungen wegen der unsymmetrischen Anordnung der Protonen ein unaufgelöstes Signal erhält, zeigt das symmetrische,tetraedrische Ammoniumion relativ scharfe Linien und eine Triplett-Struktur, die durch die Kopplung mit dem Stickstoffisotop ^{14}N entsteht[70].

Die Linienverbreiterung bei den Signalen des Norbornadien-Komplexes wird durch den Feldgradienten verursacht, den der Mangankern erfährt.Daraus folgt, daß die Bindung des Komplex-Liganden an das Metall recht unsymmetrisch sein muß, eine Tatsache, die in der angegebenen Struktur zum Ausdruck kommt.Allerdings gibt diese Deutung noch keine Erklärung dafür, daß verschiedene Linien des Spektrums sehr schmal sind.Die Entfernung vom Metall wird dabei zwar eine gewisse Rolle spielen, jedoch dürfte sie nicht die alleinige Ursache solch großer Unterschiede sein, was durch die Feststellung unterstützt wird, daß auch die Protonen des Cyclopentadienylringes, die sehr nahe am Metall stehen, eine scharfe Linie ergeben.

Die verschiedenen Linienbreiten können nur durch unterschiedliches Verhalten der Liganden erklärt werden, an denen die entsprechenden Protonen stehen, denn die Relaxation des Mangankernes, die die Ursache für die Verbreiterung darstellt, muß gegenüber allen Protonen die gleiche sein. Der Effekt dieser Relaxation wird dann wohl durch eine bestimmte Eigenschaft des Liganden ausgeglichen.

Diese Eigenschaft kann im Falle der Cyclopentadienylringe vor allem eine Rotation des Ringes um die Verbindungslinie zwischen Metall und Ringmitte sein. Je nachdem wie groß die Geschwindigkeit dieser ausgleichenden Bewegung ist, erhält man schärfere oder breitere Signale.Man verfügt dadurch über eine Möglichkeit

intramolekulare Bewegungen abzuschätzen, indem man die Breite der Linien des PMR-Spektrums verfolgt.

3. Zuordnung des Signals bei $\tau = 7{,}37$.

Das Signal, dessen τ-Wert typisch für tertiäre aliphatische Protonen ist, besitzt die komplizierteste Feinstruktur, die durch die Kopplung mit fast allen Protonen des Systems verursacht wird. Es kann demnach nur den Brückenkopf-Protonen zugeordnet werden und entsteht durch die Überlagerung zweier A_2X_2-Systeme, die insgesamt zu 12 Linien Anlaß geben. Jede dieser 12 Linien wird durch die Einwirkung der CH_2-Brücken-Protonen nochmals in ein Triplett aufgespalten, sodaß man auch bei bester Auflösung nicht mehr alle theoretisch zu erwartenden Linien beobachten kann, zumal ja durch das Metall eine gewisse Linienverbreiterung verursacht wird. Eine vollständige Analyse dieser komplexen Bande scheint aus diesen Gründen nicht lohnend. Alle Kopplungskonstanten können jedoch von den Linien der Protonen abgemessen werden, die mit den Brückenkopf-Protonen in Wechselwirkung treten.

4. und 5. Zuordnung der Signale bei $\tau = 9{,}18$ und $\tau = 9{,}91$.

Beide Liniengruppen unterscheiden sich zwar etwas in ihrer Form und Feinstruktur, besitzen jedoch, nach der Lage der Signale zu urteilen, aliphatischen Charakter. Die Absorptionen mit jeweils einer relativen Intensität von 1, werden durch eine große, in beiden Linien auftretende Kopplungskonstante aufgespalten. Sie liegt in der für geminale Protonen bei Aliphaten üblichen Größenordnung. Deshalb kann man die Linien nur Protonen an der Brücken-CH_2-Gruppe zuordnen.

Die für diese Protonen erhaltenen Tripletts entstehen in diesem Fall aus einem ABX_2-System durch die Bedingung $J_{AX} = J_{AX'}$ und $J_{BX} = J_{BX'}$, im Gegensatz zu dem unter 2) beschriebenen Triplett der olefinischen Protonen.

An beiden Wasserstoffatomen zeigt sich auch hier, wie dominierend sich der Einfluß des Zentralmetalles innerhalb eines π-Komplexes auf die Abschirmung der Protonen des gesamten Liganden auswirkt. Die gewöhnlichen Regeln, die das Verständnis der Spektren untereinander ähnlicher organischer Verbindungen erleichtern, sind nicht mehr gültig, wenn ein Metall

am Aufbau des Moleküls beteiligt ist. Sogar die Veränderungen in der Elektronenhülle des nicht direkt an der Bindung beteiligten gesättigten Kohlenwasserstoffgerüstes, wie z.B. der benachbarten CH_2-Gruppe beim Norbornadien, sind bei der Bildung von Metallkomplexen so stark, daß die gewöhnlichen organischen Veränderungen am Kohlenwasserstoff, wie z.B. die Substitution eines Protons gegen bestimmte organische Gruppen, in ihrer Wirkung auf die Verschiebung der entsprechenden Protonen in den Hintergrund treten oder völlig vom Einfluß des Metalls überdeckt werden. So erhält man z.B. durch die Bindung einer der Doppelbindungen des Norbornadiens an ein Metall, für die beiden Protonen an der Brücke des Kohlenwasserstoffs eine gegenseitige Verschiebung von 0,75 p.p.m. Eine Substitution eines der olefinischen Protonen gegen einen anderen Kohlenwasserstoffrest, übt dagegen kaum einen merklichen Einfluß auf den "shift" dieser beiden Protonen aus.

Ein so erheblicher "chemical shift" kann nur damit erklärt werden, daß das Metall im Komplex den Brücken-Protonen sehr nahe steht und über den Raum eine abschirmende Wirkung ausübt. Von den in Abb.22 schematisch dargestellten Möglichkeiten kommt aus diesen Gründen nur Struktur b) in Frage, denn sicher hat das Metall über so große Entfernungen wie in Struktur a) keine derartig ausgeprägte Wirkung mehr, und außerdem ist dann keine so erheblich verschiedene Abschirmung der Protonen H_E und H_D zu erwarten.

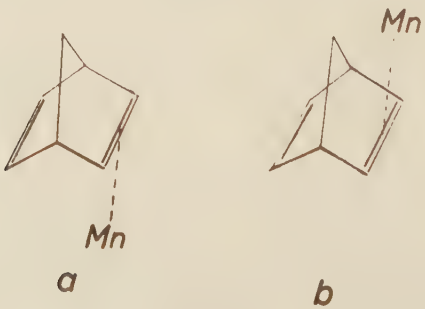


Abb.22

Die Kopplung zwischen beiden Protonen beträgt 8,75 Hz. Nach den theoretisch gefundenen Beziehungen zwischen der Größe des Winkels und der Stärke der Kopplung bei geminalen Protonen, beträgt der für die gemessene Kopplungskonstante berechnete Winkel 113°. Er wird auch durch neuere experimentelle Befunde bestätigt,[54] die eine kleine Korrektur der theoretisch gefundenen Beziehung notwendig machten[55]. Die Kopplungskonstante, die nur wenig größer ist als für die geminalen Protonen im Methylenchlorid, deutet somit auf eine Erweiterung des tetraedrischen Winkels am aliphatischen C-Atom. Durch den erhöhten p-Anteil der C-C-Bindungen, in dem auch nach der Komplexbindung noch gespannten Ringsystem, ist notwendigerweise ein erhöhter s-Anteil der CH-Bindungen und damit ein erweiterter, "tetraedrischer" Winkel zu erwarten.

Weitere Hinweise auf die Stellung des Metalls relativ zu den Protonen des Komplexliganden, erhält man aus der Größe der Kopplungskonstanten der Brückenprotonen mit dem restlichen System. Das dem Metall zugewandte Proton H_E, dem man den höheren "shift" von τ=9,91 zuordnen muß, verbindet mit den Brückenkopfprotonen eine Kopplungskonstante von 1,65 Hz. Sie bleibt also im Vergleich zum freien Norbornadien unverändert. Für das zweite der geminalen Protonen, mit einem Signal bei tieferen Feldern beträgt diese Kopplung 1,35 Hz.

Die Ursache der verschiedenen Kopplungen dürfte eine andere wesentliche Eigenschaft metallorganischer, kovalent-koordinativer Verbindungen sein. Neben der hauptsächlichen Donor-Funktion der Liganden, weisen diese auch die Möglichkeit als Acceptor zu wirken, auf. Die daraus folgende Donorwirkung des Metalls gegenüber dem Liganden erstreckt sich auch auf dem Zentralatom benachbarten Wasserstoffkerne. Dieser Einfluß wirkt sich in einer Erhöhung der Elektronendichte in den Bahnfunktionen der jeweiligen CH-Bindungen aus, und wird durch eine Verschiebung der Protonensignale nach höheren Feldern, verbunden mit einer kleinen Verstärkung der Kopplung, bemerkbar.

c) Norbornadien-Fe-$(CO)_3$ und Norbornadien-Mo$(CO)_4$.

Sind beide Doppelbindungen des Diens an das Metall gebunden,

erhält man wieder Spektren wie für das freie Dien, da die C_{2v} - Symmetrie des gesamten Moleküls nicht verändert wird. Den drei verschiedenen Signal-Gruppen kommen die in Tab.14 aufgezählten Parameter zu.

Tab. 14a Parameter des Norbornadien-$Mo(CO)_4$-Spektrums

τ-Wert	Intensität	Gestalt + Aufspaltung	Zuordnung
6,34	2	Triplett $J_{AB} + J_{AB}' = 4{,}8$ Hz	H_A
7,63	1	Multiplett	H_B
9,94	1	Triplett J_{CB}=1,45 Hz	H_C

Tab. 14b Parameter des Norbornadien-$Fe(CO)_3$-Spektrums

τ- Wert	Intensität	Gestalt + Aufspaltung	Zuordnung
6,63	2	Triplett $J_{AB}+J_{AB}' = 4{,}5$ Hz	H_A
6,81	1	Multiplett	H_B
8,67	1	Triplett $J_{BC} = 1{,}45$ Hz	H_C

Die Bezeichnung der Protonen erfolgte wie in Abb. 23 angedeutet.

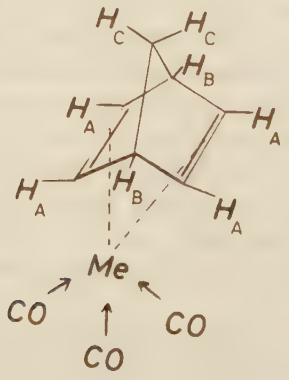


Abb. 23

Die Tripletts entstehen wie in den oben behandelten Fällen aus zwei verschiedenen Systemen. Man darf dabei annehmen, daß sich das Verhältnis der Konstanten J_{AB} und J_{AB}' nicht geändert hat, sodaß man für beide ungefähr $J_{AB} = 3{,}2$ und $J_{AB}' = 1{,}3$ Hz erhält.

Der Komplex des Eisens wurde bereits bei einer Arbeitsfrequenz von 40 MHz vermessen[71], jedoch ergibt sich dabei wegen der geringen Verschiebung zwischen den Protonen H_A und H_B keine Trennung der Signale bei $\tau = 6{,}63$ und 6,81, sodaß keine eindeutige Zuordnung der Linien möglich war.

Die wesentlichen Verschiebungen zwischen den entsprechenden Protonen in beiden Komplexen werden durch die verschiedene Fähigkeit der Metalle zur Rückbindung verursacht. Die Protonen an der komplex gebundenen C-C-Doppelbindung werden im $Fe(CO)_3$-Komplex bis in den Bereich tertiärer Protonen verschoben, sodaß man sagen kann, daß praktisch alle π-Elektronen vom Metall beansprucht werden. Die geringere Donorwirkung des Eisens in diesem Komplex gegenüber dem Molybdän kommt auch in der Lage der Signale der restlichen Protonen zum Ausdruck. Die restlichen aliphatischen Protonen sind bei der erhöhten Donorwirkung des Metalls besser abgeschirmt, weswegen ihre Signale erst bei höheren Feldern erscheinen. Die entgegengesetzten Verschiebungen der aliphatischen und olefinischen Protonen in einem solchen Komplex zeigen am besten die Unterschiede in der Donorwirkung des Metalles auf.

5. Die Aussagen der PMR-Parameter in der Chemie der π-Komplexe.

Aus den Untersuchungen an verschiedenen π-Komplexen olefinischer Kohlenwasserstoffe mit Übergangsmetallen lassen sich Schlußfolgerungen ziehen, die allgemein im Bereich der metallorganischen Verbindungen **gültig** sind. Der Aufbau der Protonenmagnetischen Resonanz-Spektren solcher Verbindungen ist stark von der Wirkung des Metalls auf die Abschirmung der Protonen des Liganden abhängig. Im Gegensatz zu der Kopplung zwischen zwei Kernen wird diese Wirkung des Metalls durch den Raum übertragen. Veränderungen am organischen Liganden, z.B. Substitutionen, beeinflußen ferner nur dann wesentlich, wenn dadurch Art und Stärke der Komplexbindung

an das Metall beeinflußt werden.
Im allgemeinen ist das Erscheinungsbild der Spektren des komplex gebundenen, gegenüber denjenigen des freien Liganden wesentlich vereinfacht, was auf folgende Gründe zurückzuführen ist:
1) Der Einfluß des Metalls auf den Liganden wirkt sich oft in einer stärkeren Delokalisierung der π-Elektronen des Liganden aus, sodaß vorher verschieden abgeschirmte Protonen chemisch identisch werden.
2) Durch die hohe Symmetrie der bindenden Metall-Bahnfunktionen, wird der Ligand in einer zum Metall symmetrischen Lage festgehalten. Freie Drehbarkeit wird dadurch oft aufgehoben.
3) Durch die starke Abhängigkeit der "chemical shifts" der Protonen vom Abstand zum Metall, werden die Linien des Spektrums bei der Komplexbildung auseinander gezogen, sodaß man aus komplizierten Systemen einfache Aufspaltungsbilder erhält.
4) Die Quadrupolmomente der meisten Metallkerne verursachen allgemein eine Linienverbreiterung, sodaß im Spektrum des Komplexes nahe beieinanderliegende Linien nicht mehr aufgelöst werden können.

Besonders aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Resonanzsignale von Hydrid-Protonen in Metallhydriden, wie z.B. $(C_5H_5)_2ReH$ oder $(C_5H_5)_2\ WH_2$, in denen also das Proton unmittelbar an die Zentralmetalle gebunden ist , bei außergewöhnlich hohen Feldern auftreten.
Die Vereinfachung der Protonenresonanzspektren sind jedoch keineswegs immer wünschenswert. In vielen Fällen führen sie zwar zu Erleichterungen bei der Analyse, sind jedoch mit einer erheblichen Beschränkung der Aussagemöglichkeiten des Spektrums verbunden, vor allem wenn man schließlich nur ein einzelnes Signal erhält.

Einer der wesentlichen Parameter von Protonenresonanzspektren, kann dann nicht mehr ermittelt werden.

Jedoch sind die Verschiebungen, die sich aus der Wechselwirkung des Metalls mit dem Liganden ergeben, nicht im voraus zu bestimmen. Nur durch einen Vergleich ähnlicher Verbindungen erhält man dann wesentliche Aussagen aus dem PMR-Spektrum, d.h. also von Komplexen mit gleichem Liganden und verschiedenen Zentralmetallen oder solchen eines Zentralmetalls mit nur wenig variierten Liganden. Aus solchen vergleichenden Messungen sind dann folgende Aussagen möglich:
1) Eine Erhöhung der chemischen Verschiebung folgt vor allem aus der geringeren Fähigkeit des entsprechenden Metalles zur Rückbindung, die z.B. durch die Zunahme des Atomradius bedingt sein kann. Die tatsächliche π-Elektronendichte im Kohlenstoffgerüst des Liganden ist dann geringer. Die Folge ist eine Verlängerung der C-C-Bindungen.
2) Aus der Breite des Signals kann man auf intramolekulare Bewegungen sowie auf Austauschreaktionen schließen.

Enthält das Spektrum des Liganden mehrere Signale, unterscheiden sich also die Protonen relativ zu ihrer Stellung zum Metall, so ergeben sich weitere Aussagen über die Struktur des Komplexes.

a) Sie Stärke der Rückbindung drückt sich bei Komplexen verschiedener Zentralmetalle des gleichen Liganden in einem unterschiedlichen, jedoch gegenläufigen "chemical shift" der olefinischen und aliphatischen Protonen des Liganden aus.
b) Die Verschiebungen gleichartig gebundener Protonen ist direkt proportional zum Abstand des Protons gegenüber dem Metall.
c) Aus der Größe der geminalen, sowie der vicinalen Kopplungskonstanten im Vergleich zum freien Kohlenwasserstoff, kann man auf die π-Elektronendichte im Komplex, sowie auf die veränderten Bindungswinkel schließen. So erkennt man etwas aus der Kopplung $J_{H_A-H_C}$ im Isopren, daß durch die Einwirkung des Metalls, eine Delokalisierung der gesamten -Elektronen stattgefunden hat, da die Kopplungskonstante im Vergleich zum freien Isopren größer ist, obwohl alle anderen Konstanten wegen der geringeren π-Elektronendichte in den C-C-Bindungen wesentlich kleiner als im Komplex sind.

6. Darstellung der Substanzen.

Alle Messungen wurden mit einem Kernresonanzspektrographen Typ A-60 der Firma Varian durchgeführt. Soweit die Verbindungen als Flüßigkeiten vorlagen, wurde ohne Verdünnung gemessen. Festkörper wurden sämtlich in Benzol gelöst. Die vermessenen Proben wurden mit Stickstoff gesättigt, sodaß eine Linienverbreiterung durch den Gehalt an paramagnetischem Sauerstoff ausgeschlossen werden kann. Tetramethylsilan wurde als äußerer Standard angewandt, und die gemessenen Verschiebungen auf diesen Standard als τ-Werte bezogen.

Die Butadienverbindungen des Eisens und des Molybdäns wurden durch Einwirkung von Butadien auf die entsprechenden Metallcarbonyle, nach einem von E.O.Fischer und Mitarbb. erstmals beschriebenen Verfahren, erhalten[72]. Die Verbindungen von Mangan, Kobalt und Vanadin wurden uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt[73].

Die Komplexe des Norbornadiens mit den Metallcarbonylen von Molybdän und Eisen, wurden ebenfalls nach den in der Literatur verzeichneten Methoden dargestellt[74].

Für die Messung zur Verfügung gestellt wurde ebenfalls der Komplex π-C_7H_8-π-$C_5H_5Mn(CO)_2$[75].

D. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse protonenmagnetischer Resonanz-Messungen an Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sowie deren freier Liganden beschrieben.

Nach einer einleitenden Erörterung der Grundlagen der Meßmethodik und der theoretischen bzw. mathematischen Behandlung von NMR-Spektren wird im einzelnen auf verschiedene Probleme der Konstitutionsbestimmung von π-Komplexen eingegangen. Dabei werden die verschiedenen "Stufen" des rechnerischen Aufwandes an jeweiligen Beispielen aufgezeigt.

So wurde z.B. für das 2,3-Di-methyl-butadien mit Hilfe einer Großrechenanlage IBM 704 aus bestimmten, eingegebenen Werten der "chemical shift" und Kopplungskonstanten das Aussehen des Protonen-resonanz-Spektrums errechnet und dann mit dem experimentell beobachteten verglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen beiden bestätigt die Richtigkeit der festgelegten Parameter.

An Hand der so sicher geklärten Zusammenhänge, ließen sich dann auch von anderen Butadien-Derivaten, sowie ihren π-Komplexen die NMR-Spektren zwanglos deuten. Für die geminalen Protonen der Butadien-Liganden können dann z.B. auch die H-C-H-Winkel bestimmt werden.

Die NMR-Spektren von Norbornadien und einigen seiner Übergangsmetall-Komplexe lassen sich wesentlich einfacher behandeln. Bei ihnen liefert schon eine sog.Betrachtung in erster Näherung alle wünschenswerten Auskünfte über die Spektren. Von besonderem Interesse dabei ist das Verhalten der Brücken-CH_2-Protonen, von denen eines bei π-C_7H_8-π-$C_5H_5Mn(CO)_2$ wegen seiner Nachbarschaft zum Zentralmetall eine ungewöhnliche Abschirmung oder Beeinflussung erfährt. Durch besondere Eigenschaften der Liganden, wie z.B. Rotationen usw. werden in derartigen Komplexen die Halbwertsbreiten der Resonanzsignale stark beeinflußt. Daraus sollen künftige Arbeiten Rückschlüsse auf die "inneren Bewegungen" in π-Komplexen geben.

Neben diesen mehr "spektroskopischen Anwendungen" der NMR-Spektroskopie sind auch noch reine Konstitutionsbestimmungen

an $C_4H_4 \cdot AgNO_3$, $Co_2C_{25}H_{24}$, sowie einer Reihe von C_8H_8-Verbindungen beschrieben.

So konnte für den Silbernitrat-Komplex des Cyclobutadiens eine Ligandenkonfiguration als die eines Cyclo-okta-tetraen-Isomeren Tricyclo-[0,2,4,$0^{2,5}$]-oktadien-3,7 eindeutig ausgeschlossen werden und damit das Vorliegen des Cyclobutadien-Systems im Komplex gesichert werden. Für den Kobalt-Komplex wurde durch die Integration der Flächen der Protonensignale die Bruttoformel $Co_2C_{25}H_{24}$ gesichert und die Struktur als diejenige eines 2,4-substituierten Cyclopentadiens bestimmt, dessen beide Substituenten (π-Cyclopentadienyl-Co-π-Cyclopentadien)-yl-Reste sind.

In der Reihe der Cyclooktatetraen-Derivate des $Fe(CO)_3$, Pd, Pt, $AgNO_3$, $Co(C_5H_5)$, sowie des Dianions des Kohlenwasserstoffs konnten vor allem in Verbindung mit Infrarot-Spektren, Strukturen vorgeschlagen werden und empirische Zusammenhänge zwischen Metallradien und Ligandenstrukturen beobachtet werden.

Besonders für die Untersuchungen an den genannten Achtring-verbindungen, sowie an den Butadien- und Norbornadienderivaten, Dimethylbutadien-$Fe(CO)_3$, Isopren-$Fe(CO)_3$, Butadien-$Fe(CO)_3$, $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$, π-C_7H_8-$Fe(CO)_3$ und C_7H_8-$Mo(CO)_4$, war die Darstellung der Verbindungen und ihre Reinigung von Bedeutung, da sich die NMR-Spektroskopie als sehr viel empfindlicher als die bislang gebräuchlichen Analysen- und Meßmethoden erwies.

Im Zuge der präparativen Vorbereitung dieser Arbeiten, wurde erstmals im farblosen, bei Zutritt von Sauerstoff hochexplosiven $K_2C_8H_8$ durch Umsetzung von Kalium und Cyclooktatetraen in flüssigem Ammoniak, das Cyclooktatetraenyl-di-anion isoliert, für dessen Ring ein planarer, regelmäßiger Bau mit D_{8h}-Symmetrie bewiesen werden konnte. Ferner konnte ein neuartiger Komplextyp mit "Vierfachkegel-Sruktur" im $C_5H_5CoC_8H_8CoC_5H_5$, durch Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)_2$ mit C_8H_8 unter UV-Bestrahlung, nach:

$$2\ (\pi\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2 + C_8H_8 \xrightarrow{\text{UV-Bestrahlung}} [(C_5H_5)Co]_2C_8H_8 + 4\ CO$$

isoliert werden.

Erstmals dargestellt wurde auch ein $PdCl_2$-Komplex des Cyclooktatetraens

$$PdCl_2(C_6H_5\cdot CN)_2 + C_8H_8 \xrightarrow[C_6H_6]{Z.T.} PdCl_2\cdot C_8H_8 + 2\ C_6H_5\cdot CN$$

in dem das gesamte π-Elektronensystem an der Komplexbindung beteiligt ist.

E. Literaturverzeichnis

1) W.C.Zeise, Pogg.Annalen 9, 632(1827)

2) T.J.Kealy u. P.L.Pauson, Nature 168, 1039(1951)

3) E.O.Fischer u. W.Pfab, Z.Naturforschung 7b, 377(1952)
G.Wilkinson, M.Rosenblum, M.C.Whiting u. R.B.Woodward, J.Amer.Chem.Soc. 74, 2125(1952)

4) a) J.Smidt u. W.Hafner, Angew.Chem. 71, 284(1959)
b) H.C.Dehm u. J.C.Chien, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4429(1960)
c) J.M.Rowe, Proceed.chem.Soc. (London) 1962, 66

5) W.Pauli, Naturwiss. 12, 741(1924)

6) E.M.Purcell, H.C.Torrey u. R.V.Pound, Phys.Rev. 69, 37(1946)
F.Bloch, W.W.Hansen u. M.E.Packard, Phys.Rev. 69, 127(1946)

7) H.M.McConnell, A.D.Reilly u. A.D.McLean, J.Chem.Phys. 23, 1132(1955)

8) a) H.J.Bernstein, J.A.Pople u. W.G.Schneider, Can.J.Chem. 35, 65(1957)
b) J.A.Pople, W.G.Schneider u. H.J.Bernstein, Can.J.Chem. 35, 1060(1957)
c) J.A.Pople, W.G.Schneider u. H.J.Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance"(McGraw-Hill 1959)

9) E.B.Wilson, jr., J.Chem.Phys. 27, 60(1957)

10) G.V.D.Tiers, J.Phys.Chem. 62, 1151(1958)

11) C.A.Coulson, "Valence" (Oxford University Press, 1960)S.109

12) L.M.Jackman, "Application of NMR-Spectroscopy to Organic Chemistry" (1959)
J.D.Roberts, "Analysis of Spin-Spin-Splitting in High-resolution NMR-Spectroscopy" (Benjamin, New York, 1960)

13) W.A.Anderson, Phys.Rev. 102, 151(1956)

14) A.C.Cope u. F.A.Hochstein, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2515(1950)

15) K.A.Jensen, Acta chem.scand. 7, 868(1953)

16) F.S.Mathews u. W.N.Lipscomb, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4745 (1958)

17) a) B.Dickens u. W.N.Lipscomb, J.Amer.Chem.Soc. 83, 489 (1961)
b) B.Dickens u. W.N.Lipscomb, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4862 (1961)

18) T.A.Manuel u. F.G.A.Stone, Proceed.chem.Soc.(London)1959, sowie J.Amer.Chem.Soc. 82, 366(1960)

19) F.A.Cotton, J.chem.Soc.(London) 1960, 400
20) M.D.Rausch u. G.N.Schrauzer, Chem.and Ind. 1959, 957
21) O.S.Mills u. G.Robinson, Proceed.chem.Soc.(London)1960, 421
22) Herrn Dr.W.Brügel sei für die Möglichkeit diese Messungen durchzuführen recht herzlich gedankt.
23) J.A.Pople, J.Chem.Phys. 24, 1111(1956)
24) loc.cit. 8c) S.182
25) M.S.C.Fleet, W.T.Cave, E.E.Vago u. H.W.Thompson, Nature (London)159, 739(1957)
26) E.R.Lippincott, R.C.Lord u. R.S.McDonald, J.Amer.Chem. Soc. 73, 3370(1951)
27) Für die Durchführung der Messung sei Herrn Dipl -Phys. Sep herzlich gedankt.
28) T.J.Katz, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3784(1960)
29) loc.cit. 8c) S.182
30) G.Fraenkel, R.C.Carter, A.McLachlan u. J.H.Richards, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5846(1960)
31) C.A.Coulson, Tetrahedron 12, 193(1961)
32) Vgl. dazu R.D.Fischer, Chem.Ber. 93, 165(1960), sowie Diplom-Arb., Univ.München 1959
33) A.Nakamura u. N.Hagihara, Bull.chem.Soc.Japan 33, 425 (1960)
34) M.A.Bennett u. G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1961, 1418
35) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3.Ausg., S. 256, Cornell University Press Ithaca, New York,1960
36) W.Reppe, O.Schlichting, K.Klager u. T.Toepel, Liebigs Ann.Chem. 560, 1(1948)
37) L.E.Craig, R.M.Elferson u. I.J.Resa, J.Amer.Chem.Soc. 75, 480(1953)
38) A.Nakamura u. N.Hagihara, Bull.chem.Soc.Japan 32, 881(1959)
39) Herrn Dipl.-Chem.R.Schneider sei für diesen wertvollen Hinweis herzlich gedankt.
40) Wegen Darstellung, chemischen Verhaltens, sowie früherer physikalisch-chemischer Messungen vergl. E.O.Fischer et.al., Z.Naturforschung, im Erscheinen.

41) Herr Dipl.-Chem. Fellmann veranlaßte uns zur Messung. Dafür und für die Überlassung der Substanzproben danken wir verbindlichst.
42) O.W.Starovskii u. J.T.Struckov, Ž.Strukturnoi Chimii (1961) No. 5, 612
43) M.L.H.Green, L.Pratt u. G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1959, 3753
44) E.O.Fischer, U.Zahn u. F.Baumgärtner, Z.Naturforschung 14b, 133(1959)
45) W.Hübel u. Mitarbb., J.inorg. nucl. Chem. 9, 204(1959)
46) R.Criegee u. G.Schröder, Angew.Chem. 71, 70(1959)
47) M.Avram, E.Marica u.C.D.Nenitzescu, Chem.Ber. 92, 1088(1959)
48) L.Malatesta, S.Santarella, L.Vallarino u.F.Zingales, Angew.Chem. 72, 34(1960)
49) H.H.Freedman, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2194(1961)
50) R.P.Dodge u. V.Schomaker, Nature (London) 186, 798 (1960)
51) J.D.Dunitz, H.C.Mez, O.S.Mills u. H.M.M.Shearer, Helv.Chim.Acta, XLV, 647(1962)
52) R.Criegee, G.Schröder, Annalen 623, 1(1959)
53) K.B.Wiberg u, B.J.Nist, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1226 (1961)
54) H.S.Gutowsky, M.Karplus u. D.M.Grant, J.Chem.Phys. 31, 1278(1959)
55) C.N.Banwell u. N.Sheppard, Mol.Phys. 3, 352(1960)
56) M.Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11(1959)
57) a)S.Alexander, J.Chem.Phys. 28, 358(1958)
b)A.D.Cohen, N.Sheppard, Proc.Roy.Soc. (London) A252, 488(1959)
58) F.S.Mortimer, J.Mol.Spectroscopy 3, 335(1959)
J.A.Elvidge u. L.M.Jackman, Proceed.chem.Soc. (London) 1959, 89
59) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Überlassung von Rechenzeit verbindlichst gedankt. Herrn Remmer möchte ich für die tatkräftige Unterstützung während der Berechnungen herzlich danken.

60) Herrn Dr.A.A.Bothner-By, vom Mellon Institute, Pittsburgh, sei für die Überlassung seines Programmes verbindlichst gedankt.

61) Für diesen Hinweis sei Herrn Dr.Becker vom Deutschen Rechenzentrum Darmstadt gedankt.

62) A.A.Bothner-By u. C.Naar-Colin, J.Amer.Chem.Soc. 83, 231(1961)

63) H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 24, 460(1956)

64) G.S.Reddy u. J.H.Goldstein, j.Chem.Phys. 35, 380(1961)

65) loc.cit. 8c) s. 244

66) F.S.Mortimer, J.Mol.Spectroscopy 3, 529(1960)

67) loc. cit. 8c) S. 140

68) R.J.Abraham u. H.J.Bernstein, Can.J.Chem. 39, 216(1961)

69) loc. cit, 8c) S. 227

70) loc. cit. 8c) S. 216

71) M.L.H.Green, L.Pratt u. G.Wilkinson, J.chem.Soc. (London) 1960, 989

72) E.O.Fischer, H.P.Kögler u. P.Kuzel, Chem.Ber. 93, 3006 (1960)

73) Für die Überlassung der Substanzen sei an dieser Stelle den Herren Dipl.-Chem. P.Kuzel und M.Herberhold herzlich gedankt.

74) R.Pettit, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1266(1959)

75) M.Herberhold, Dipl.-Arbeit Universität München (1961)

Lebenslauf

Als Sohn des Rechtsanwalts Franz Keller und seiner Ehefrau Ruth, geb. Merckle, wurde ich, Heimo Keller, am 15.April 1935 in Stuttgart geboren. Ich besuchte dort ab 1941 die Volksschule. Von 1943-1945 mußte ich wegen der ungünstigen Kriegsverhältnisse die Schule häufig wechseln, bis ich 1945 in die Oberrealschule Frankenthal eintrat. Ab 1953 war ich Schüler des Kurpfalz-Gymnasiums in Mannheim, an dem ich 1954 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1954 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Mainz, legte dort im April 1957 die Diplom-Vorprüfung ab und setzte anschließend das Chemie-Studium an der Universität München fort. Dort bestand ich im Juli 1959 die Diplom-Hauptprüfung. In der Zeit von September 1959 bis August 1960 fertigte ich im Arbeitskreis von Prof. Dr. E.O.Fischer am Institut für Anorganische Chemie der Universität München die Diplomarbeit an und im Anschluß daran bis zum April 1962 ebenfalls bei Prof. Fischer die vorliegende Dissertation.